

Bestimmung der Kristallfelder in intermetallischen
Seltene-Erd-Verbindungen mit Cu_3Au -Struktur durch
inelastische Neutronenstreuung.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Wolfgang Groß
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
Mai 1978

Bestimmung der Kristallfelder in intermetallischen
Seltene-Erd-Verbindungen mit Cu_3Au -Struktur durch
inelastische Neutronenstreuung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Wolfgang Groß
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
Mai 1978



Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in
"Crystal Field Effects in Metals and Alloys",
herausgegeben von A. Furrer, Plenum Press,
New York 1977

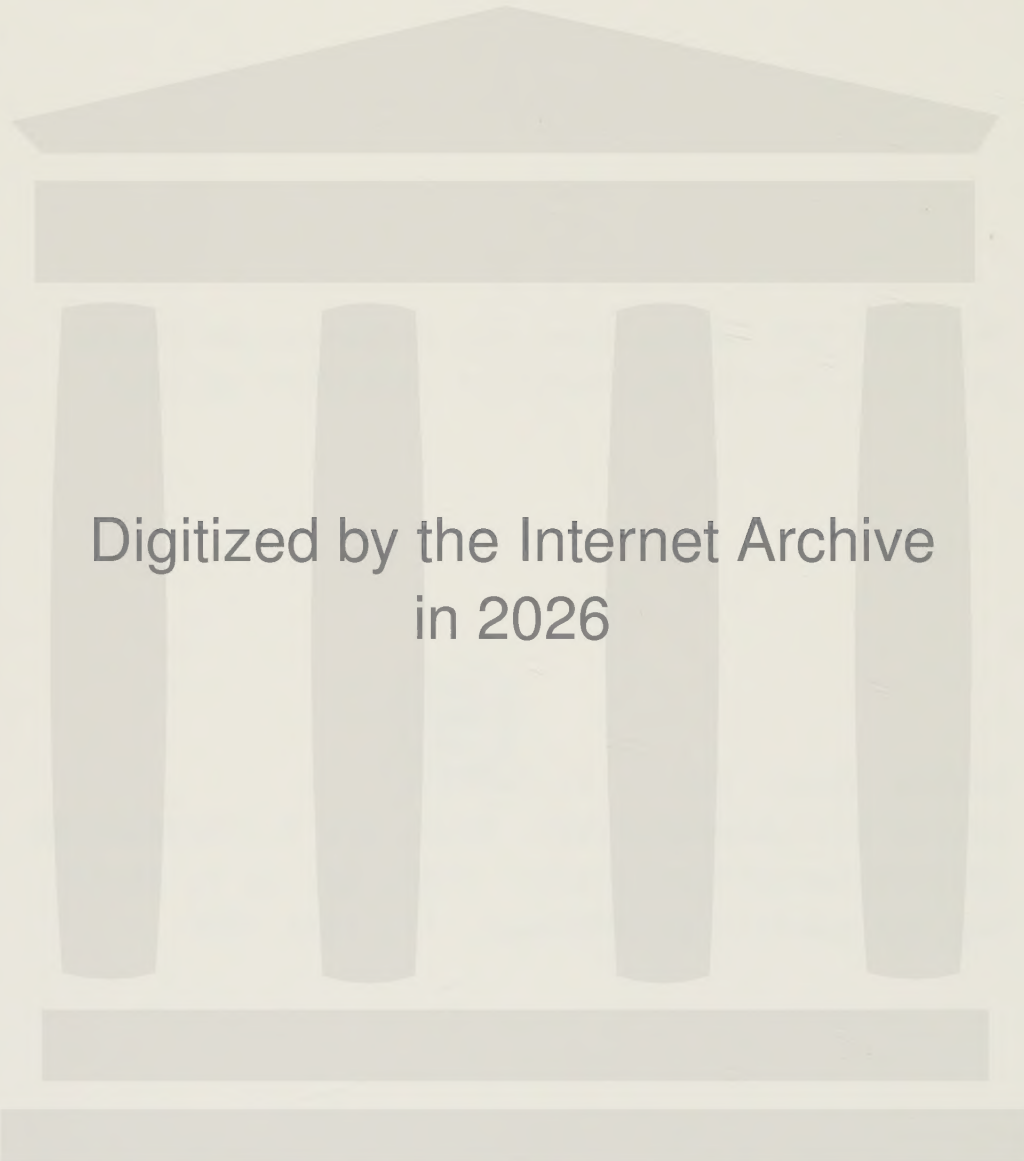
Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. R. J. Jelitto

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. W. Martienssen

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. L. L. Hirst

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0036

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
I. <u>Einleitung</u>	1
II. <u>Theorie</u>	3
II.1 <u>Die Wechselwirkung der elektronischen Zustände der SE^{3+}-Ionen mit den Kristallladungen</u>	3
II.1.1 Einführung	3
II.1.2 Das Kristallfeld (KF) in Metallen mit kubischer Struktur	5
II.1.3 Das Kristallpotential im Punktladungsmodell	6
II.1.4 Die Matrixelemente des KF-Hamiltonoperators mit den Zuständen des freien Ions	8
II.1.5 Diagonalisierung der Hamilton-Matrix	10
II.1.6 Die Wirkung eines zusätzlichen Magnetfeldes	10
II.2 <u>Neutronenstreuung</u>	15
II.2.1 Der differentielle Streuquerschnitt in erster Born'scher Näherung	15
II.2.2 Nukleare Streuung	17
II.2.3 Magnetische Streuung	18
II.2.4 Berechnung der Matrixelemente von $\hat{J}_L$ zwischen den Zuständen der SE^{3+} -Ionen	20
II.2.5 Der Zusammenhang mit der statischen paramagnetischen Suszeptibilität	21
II.2.6 Summenregel für die Matrixelemente	22
II.2.7 Linienbreiten	23
III. <u>Experimenteller Teil</u>	27
III.1.1 Probenpräparation	27
III.1.2 Diffraktion	27
III.2 <u>Das Spektrometer</u>	31
III.2.1 Der Aufbau und die Arbeitsweise eines Flugzeitspektrometers	31
III.2.2 Beschreibung der wichtigsten Eigenschaften eines Flugzeitspektrometers	35

	<u>Seite</u>
III.3	<u>Die Spektren</u> 39
IV.	<u>Auswertung, Ergebnisse, Diskussion</u> 66
IV.1	<u>Das Auswertverfahren</u> 66
IV.1.1	Die Minimierung der Abweichungsquadrate 66
IV.1.2	Das Unterprogramm zur Simulation der Spektren 67
IV.1.3	Gang eines Fits 71
IV.1.4	Genauigkeit der Anpassung 72
IV.1.5	Auswahl der zugehörigen KF-Parameter 73
IV.2	<u>Die Resultate der Anpassung</u> 74
IV.2.1	Vorbemerkungen 74
IV.2.2	Die Ergebnisse 74
IV.3	<u>Diskussion</u> 82
IV.3.1	Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren 82
IV.3.2	Linienbreiten 86
IV.3.3	Die KF-Parameter 89
V.	<u>Zusammenfassung</u> 93
	Anhang - Auflistung des Unterprogrammes MODEL 94
	Literaturverzeichnis 97
	Danksagung 101
	Lebenslauf 102

I. Einleitung

Die Seltenen Erden (SE) in ihren Metallen und Verbindungen repräsentieren auf Grund der geringen Ausdehnung ihrer die magnetischen Eigenschaften bestimmenden 4f-Schale im Gegensatz zum Magnetismus in Bändern den Fall stark lokalisierter Momente. In der überwiegenden Zahl aller Fälle liegen sie als dreiwertige Ionen vor. Für den Grundzustand ihres 4f-Multipletts ergibt sich wegen der Russell-Saunders-Kopplung nach den Hund'schen Regeln der Gesamtdrehimpuls J als gute Quantenzahl und der erste angeregte Zustand liegt, abgesehen von Eu und Sm bei Energien, die groß sind gegen die thermische Energie bei Zimmertemperatur. Demnach müßten sich die SE-Systeme verhalten wie Anordnungen lokalisierter Momente von der Größe des effektiven Grundzustandsmomentes $g_J \mu_B \cdot \sqrt{J(J+1)}$.

Statt dessen zeigen viele von ihnen magnetische Anisotropie, zu kleine Momente oder Van-Vleck-Paramagnetismus. Ursache ist das Kristallfeld (KF), das den $(2J+1)$ -fach entarteten Grundzustand aufspaltet. Zwar wirkt dieses Feld zunächst nur auf den Bahndrehimpuls, über die starke L-S-Kopplung indirekt dann aber auch auf die Spins, so daß das magnetische Moment gänzlich unterdrückt werden kann. Das Verständnis der magnetischen Eigenschaften setzt die Kenntnis der Grundzustands-Aufspaltung und damit spektroskopische Untersuchungen voraus. An Isolatoren konnten optische Methoden angewandt werden und lieferten eine Fülle detaillierter Daten. Die einzige direkte spektroskopische Methode an Metallen stellt die inelastische Neutronenstreuung dar. Diese allerdings konnte erfolgreich erst eingesetzt werden, seit zu Beginn dieses Jahrzehnts hohe Flüsse thermischer Neutronen verfügbar wurden. Mit ihrer Hilfe kann man jetzt die Voraussetzungen für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften schaffen.

Aus den gemessenen Aufspaltungen schließt man dann weiter auf das Kristallfeld. Hier stellt sich als nächstes Problem, daß sich in Metallen keine systematische Erklärung für die Größe der Felder abzeichnet. Daß sie von den Leitungselektronen abgeschirmt werden, wäre leicht einzusehen. Aber man findet Fälle, in denen die das Feld beschreibenden Parameter mit einem Punktladungsmodell gut verträglich sind (Birgeneau et al. 1973), ebenso wie solche, in denen nicht einmal die Vorzeichen stimmen (Morin et al. 1974). Um hier Klarheit zu schaffen, reicht die Menge zuverlässiger Daten noch nicht aus und systematische Untersuchungen sind erforderlich, insbesondere um den Einfluß der Leitungselektronen aufzudecken. Ihre Wechselwirkung mit den 4f-Elektronen der SE drückt sich nach aktueller Vorstellung unter anderem in der Unschärfe der in der Neutronenstreuung beobachteten Energieüberträge aus (Becker et al. 1978). Das ständig verbesserte Auflösungsvermögen der Spektrometer und eine sorgfältige Auswertung liefern hier wichtige Informationen.

Andererseits beeinflussen diese Wechselwirkungen stark die elektronischen Eigenschaften der Systeme wie z. B. die Leitfähigkeit, die Thermospannung und die Supraleit-Eigenschaften. Eine besonders interessante Erscheinung, die in Supraleitern mit SE-Verunreinigungen beobachtet wurde, ist ein Abweichen der T_C -Absenkung als Funktion der SE-Konzentration von der für Spin-Paarbrechung als richtig erwiesenen Theorie von Abrikosov und Gorkov (1961). Dieser Effekt wurde auch in der Supraleit-Gruppe unseres Institutes ausführlich untersucht. Keller und Fulde (1971) zeigten, daß dieses Verhalten durch einen unmagnetischen Grundzustand der SE und Paarbrechung durch Van-Vleck-Momente erklärbar ist. Spektroskopische Bestimmungen der SE-Niveauschemata an diesen Systemen als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Theorie standen jedoch noch aus.

Für systematische Untersuchungen besonders vorteilhafte Systeme sind solche, in denen die SE auf Plätzen kubischer Symmetrie sitzen, da dann das Wechselwirkungspotential durch nur zwei Parameter vollständig charakterisierbar ist und somit der Schluß vom Experiment auf das Kristallfeld einfacher wird als für Systeme niedrigerer Symmetrie. Die intermetallischen SE-Verbindungen mit Cu_3Au -Struktur SE In_3 , SE Tl_3 , SE Pb_3 und SE Sn_3 vereinen die

beiden genannten Eigenschaften. In ihnen ist die Symmetrie des SE-Platzes kubisch und die La M_3 -Verbindungen sind Supraleiter. Für die $(\text{La, Pr}) \text{M}_3$ -Systeme wurde durchweg die von der Abrikosov-Gorkov-Theorie abweichende T_C -Absenkung gefunden. Darüber hinaus stellen sie noch einen besonders interessanten Fall bezüglich der KF-Parameter dar. Für den Vorfaktor des Terms 4. Ordnung der Potentialentwicklung nach Kugelflächenfunktionen wurde in den Reihen SE In_3 , SE Tl_3 und SE Pb_3 von den leichten zu den schweren SE auf Grund magnetischer Messungen eine Umkehr des Vorzeichens vermutet (Lethuillier et al. 1977). Deshalb erschien eine spektroskopische Untersuchung dieser Systeme mit inelastischer Neutronenstreuung besonders lohnend. Ausgewählt wurden PrIn_3 , PrTl_3 , PrSn_3 und PrPb_3 , für die wegen ihrer außergewöhnlichen magnetischen und supraleitenden Eigenschaften die genaue Kenntnis der KF-Aufspaltungen der Pr^{3+} -Ionen von besonderer Bedeutung ist. Ferner die Systeme HoM_3 und ErM_3 ($M = \text{In, Tl, Pb}$; die Verbindungen HoSn_3 und ErSn_3 existieren nicht), um die KF-Parameter auch für zwei schwere Seltene Erden genau zu kennen, als mögliche Grundlage für weitere Überlegungen zum mikroskopischen Verständnis der Kristallfelder in Metallen. Ziel war auch die zuverlässige Bestimmung der Linienbreiten der beobachteten KF-Übergänge. Deshalb wurde ein präzises Auswertverfahren entwickelt.

Im folgenden werden zunächst in Kap. II die theoretischen Grundlagen der Kristallfeldtheorie und der Neutronenstreuung kurz umrissen, soweit sie hier benötigt werden. Kap. III enthält die Beschreibung der durchgeführten Experimente und die gemessenen Spektren. Das numerische Auswertverfahren, die Resultate der Auswertung und die Diskussion der Resultate sind in Kap. IV wiedergegeben. Kap. V faßt die Schlußfolgerungen der Arbeit kurz zusammen.

II. Theorie

Über die in dieser Arbeit benötigten Theorien soll im folgenden ein kurzer Überblick gegeben werden. Es werden zwei Themenkreise berührt, nämlich 1.) die Wechselwirkung der elektronischen Zustände der Seltenen Erden (SE) mit ihrer Kristallumgebung und 2.) die Gesetze für die Streuung von Neutronen an Atomen, insbesondere an deren magnetischen Momenten.

II. 1. Die Wechselwirkung der elektronischen Zustände der SE³⁺-Ionen mit den Kristallladungen

II. 1.1. Einführung

Die meisten SE liegen in metallischen Verbindungen in ihrer dreiwertigen Ionisationsstufe vor. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen ist dies jedenfalls erfüllt. Die Auffüllung der 4f-Schale erfolgt bei den SE³⁺-Ionen streng systematisch. Die Elektronenkonfigurationen sind

$$K/L/M/4s^2\ 4p^2\ 4d^{10}\ 4f^n\ 5s^2\ 5p^6$$

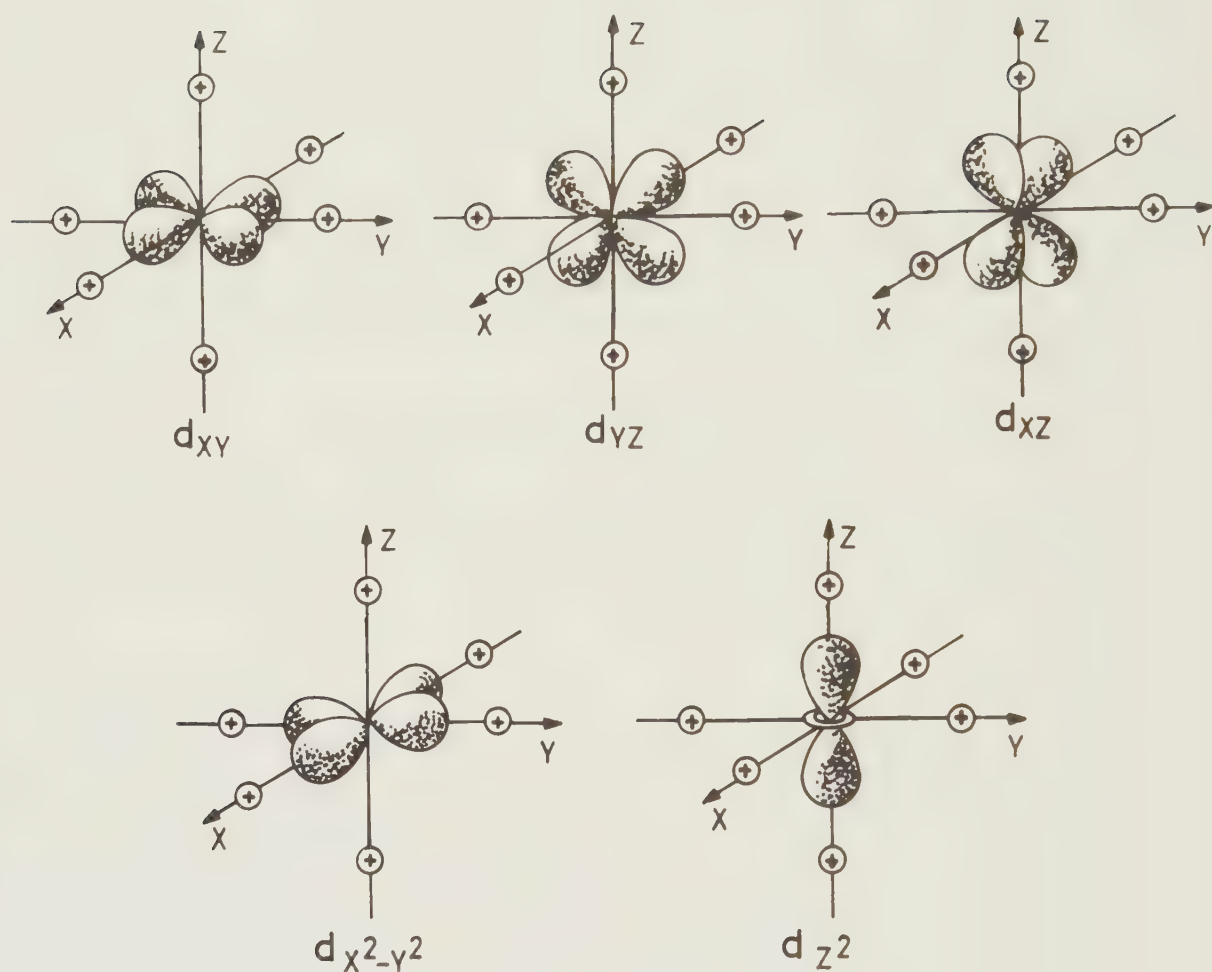
$n = 1$ für Ce^{3+} bis $n = 14$ für Lu^{3+} .

Da die SE³⁺-Ionen Russel-Saunders-Kopplung aufweisen, ist das Grundmultiplett der sich nach den Hundschen Regeln ergebende Zustand mit festem Wert J des Gesamtdrehimpulses (siehe z. B. Taylor und Darby 1972). Die Werte für die hier verwendeten SE sind in Tabelle II.1 wiedergegeben. Dieses Grundmultiplett ist (2J+1)fach entartet.

Bringt man das Ion in einen Kristall, so wechselwirken die 4f-Elektronen mit den Kristallladungen. Die Wechselwirkungsenergien sind klein im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplungsenergie. Das hat seine Ursache in der Abschirmung der 4f-Elektronen durch die Ladungen weiter außen liegender Schalen. So haben z. B. bereits die 4s- und 4p-Orbitale ihre Ladungsmaxima außerhalb des Maximums der 4f-Orbitale (Dawydow 1967) und erst recht natürlich die Orbitale der 5. Schale. (Diese Situation steht im Gegensatz zu den 3d-Übergangsmetallen, bei denen deshalb die elektrostatische Wechselwirkung stark gegen die Spin-Bahn-Kopplung ist.) Man kann daher die Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit den Kristallladungen als Störung am Grundzustand betrachten und erhält, da die Symmetrie des Kristalles niedriger ist als die der vollen Drehgruppe (freies Ion) eine Aufspaltung des Grundmultipletts. Dieser Effekt sei am Beispiel eines reinen L = 2-Bahnzustandes (d-Elektronen ohne Berücksichtigung des Spins) veranschaulicht, da die räumliche Struktur der Orbitale hier einfacher als für f-Elektronen, das Prinzip aber klar erkennbar ist (Abb. II.1). Wählt man die d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, d_{x²-y²}- und d_{z²}-Funktionen als einen möglichen Satz von Basisfunktionen, so sieht man, daß bei der dargestellten Anordnung von 6 gleichen positiven Nachbarladungen die Orbitale (≙ Eigenfunktionen) energetisch nicht mehr gleich sein werden. Es bleiben weiterhin lediglich die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale untereinander entartet und die d_{x²-y²}- und d_{z²}-Orbitale untereinander. Daraus ergibt sich die Aufspaltung des 5-fach entarteten d-Niveaus in zwei Unterniveaus, die aus der Gruppentheorie als e_g (2fach)- und t_{2g} (3fach)-Niveaus bekannt sind.

Tabelle II.1 Einige Daten für die Ionen Pr³⁺, Ho³⁺ und Er³⁺

Ion	J	g _J	Aufspaltung im kub. KF	β · 10 ⁴	γ · 10 ⁶	⟨r ⁴ ⟩/a ₀ ⁴	⟨r ⁶ ⟩/a ₀ ⁶
Pr ³⁺	4	4 5	Γ ₁ (1) + Γ ₃ (2) + Γ ₄ (3) + Γ ₅ (3)	-7,3462	60,994	2,822	15,726
Ho ³⁺	3	5/4	Γ ₁ (1) + 2Γ ₃ (2) + 2Γ ₄ (3) + 2Γ ₅ (3)	-0,333	-1,2937	1,23	4,6
Er ³⁺	15/2	6 5	Γ ₆ (2) + Γ ₇ (2) + 3Γ ₈ (4)	0,444	2,0699	1,126	3,978



$|xy\rangle |xz\rangle |yz\rangle |x^2-y^2\rangle |z^2\rangle$



Abb. II. 1 Aufspaltung der d-Orbitale im kubischen Feld

Auch für die SE^{3+} -Ionen lassen sich Aussagen über den Grad der Aufspaltung in Kristallen mit kubischer Symmetrie aus der Gruppentheorie gewinnen (Bethe 1929 und z. B. Tinkham 1964). In Tabelle II.1 ist für die hier bearbeiteten SE Pr, Ho und Er die Art der Aufspaltung gegeben, wobei die Γ_1 der Bethe'schen Nomenklatur folgend die Darstellungen bezeichnen, nach denen sich die Niveaus transformieren und nach denen sie allgemein benannt werden. Die in Klammern angegebenen Zahlen geben den jeweiligen Entartungsgrad des Niveaus Γ_1 an.

Zur vollständigen Charakterisierung eines Niveauschemas ist ferner noch die Angabe der energetischen Lage der Zustände Γ_1 erforderlich, eine Aussage, die die Gruppentheorie nicht zu liefern vermag. Aber auch aus Messungen der spezifischen Wärme, der Suszeptibilität und aus Neutronenstreuexperimenten erhält man im allgemeinen nicht unmittelbar diese Information, da die Aussagen entweder integraler Natur sind (spez. Wärme), oder die Interpretation der Resultate, die Kenntnis bestimmter Operatorerwartungswerte zwischen den Energieniveaus voraussetzt (Suszeptibilität, Neutronenstreuung).

Man verfährt daher so, daß man zunächst alle prinzipiell möglichen Aufspaltungsschemata bestimmt und dann aus dieser Gesamtheit das mit den experimentellen Resultaten am besten Übereinstimmende Schema auswählt. Hierzu muß man das Wechselwirkungspotential V der 4f-Elektronen mit dem Kristall kennen. In kubischen Kristallen kommt einem dabei zu Hilfe, daß sich alle Wechselwirkungen mit den Ladungen im Kristall durch zwei Parameter charakterisieren lassen, die mit analoger Bedeutung schon in einem einfachen Punktladungsmodell auftreten. Diese Zusammenhänge sollen in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels II.1 näher erläutert werden.

II. 1.2. Das Kristallfeld (KF) in Metallen mit kubischer Struktur

Zur Beschreibung der Wechselwirkung der 4f-Elektronen der SE^{3+} -Ionen mit den Kristallladungen geht man zunächst von einem Punktladungsmodell aus, in dem man die Ladungen an den Atomplätzen lokalisiert denkt und so in der Nähe der SE das elektrostatische Potential berechnet, dem die 4f-Elektronen ausgesetzt sind. Eine ausführliche Darstellung dieses Punktladungsmodelles für kubische Kristalle gab z. B. Hutchings (1964). Es zeigt sich, daß für beliebige Werte und Anordnungen der Punktladungen, sofern sie nur kubischer Symmetrie genügen, das Potential durch zwei Parameter vollständig beschreibbar ist. Diese Parameter kennzeichnen die Größe der Potentialbeiträge 4. und 6. Ordnung in der Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen. Eine kurze Darstellung dieses Punktladungsmodelles wird in Kapitel II.1.3. gegeben werden.

Für viele Isolatoren und Halbleiter findet man, ausgehend von Punktladungen wie sie von der Elektronegativität der Elemente nahegelegt werden, gute Übereinstimmung mit den spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften. Umfassende Übersichten wurden z. B. von Crosswhite und Moos (1967) und Dieke (1968) veröffentlicht. In Metallen hingegen führen "vernünftige" Werte für die Punktladungen meist zu Niveauschemata, die mit den Experimenten nicht vereinbar sind. Das hat mehrere Ursachen:

- 1.) Auf Grund der Abschirmung durch die Leitungselektronen kann von der Elektronegativität nicht mehr auf die Punktladungen geschlossen werden.
- 2.) Die 5d-Elektronen bilden ein Band und haben somit zusätzliche Raumladungen zur Folge, die nicht an Gitterplätzen lokalisiert sind, aber zum elektrostatischen Potential beitragen.

- 3.) Da die Atomorbitale in Festkörpern die Tendenz haben, sich auszudehnen (Marshall und Stuart 1961), tritt Überlapp der Orbitale auf und die vom Austauschterm der Coulomb-Wechselwirkung herrührenden Beiträge dürfen nicht vernachlässigt werden.
- 4.) Sowohl auf Grund des Vorhandenseins der Leitungselektronen als auch wegen des d-Bandes und der Ausdehnung der Orbitale der Nachbaratome gilt am Ort der 4f-Elektronen nicht mehr die Laplace-Gleichung, die Voraussetzung einer Potentialentwicklung nach Kugelflächenfunktionen ist und die besagt, daß das Raumgebiet, in dem das Potential entwickelt wird, bis auf die 4f-"Probeladung" ladungsfrei sein muß.

Newman (1971) zeigte aber, daß die Parametrisierung viel allgemeiner gültig und von der speziellen Art der Wechselwirkung unabhängig ist. Man gelangt zu der gleichen Parametrisierung mit anderer Bedeutung der beiden Parameter, wenn man lediglich voraussetzt, daß das Wechselwirkungspotential wie für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung erforderlich hermitsch und zeitumkehr-invariant ist, und daß die Symmetrie am Ort der SE kubisch ist. Hierbei haben die beiden erstgenannten Bedingungen zur Folge, daß alle Terme des Wechselwirkungspotentials von ungerader Parität verschwinden und daß das Potential, gleichgültig von welchen Mechanismen es im einzelnen herührt, ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit nach Kugelflächenfunktionen Y_n^m entwickelt werden kann, wobei nur gerade n auftreten. Ferner muß wegen der Auswahlregeln für Matrixelemente mit f-Funktionen $n \leq 6$ gelten. Die Beiträge mit $n = 2$ verschwinden wegen der geforderten kubischen Symmetrie und der Term zu $n = 0$ liefert lediglich eine für spektroskopische Messungen unwesentliche Gesamtverschiebung aller Niveaus.

Faßt man also die Parameter des Punktladungsmodelles als freie Parameter der Theorie auf und verzichtet auf die Interpretation des Potentials als von Punktladungen auf den Gitterplätzen herrührend, so erhält man alle mit kubischer Symmetrie verträglichen Niveauschemata der SE^{3+} -Ionen, indem man die Potentialbeiträge 4. und 6. Ordnung unabhängig voneinander alle Werte durchlaufen läßt. Diese Parameter werden deshalb ungeachtet ihrer diversen Ursachen allgemein als KF-Parameter bezeichnet.

Die mikroskopische Herleitung der KF-Parameter in Metallen ist ein aktuelles Thema theoretischer Untersuchungen und noch nicht als geklärt zu betrachten. Den Einfluß der Austausch-Wechselwirkung untersuchte Ray (1974), die Coulomb-Wechselwirkung mit den Elektronen des 5d-Bandes Schmitt (1977). Hierauf soll in der Diskussion Kapitel IV.3.3. noch eingegangen werden.

Wegen seiner großen Anschaulichkeit und da es sich herausstellte, daß man mit den aus experimentell gefundenen KF-Parametern hergeleiteten fiktiven "Punktladungen" unter günstigen Bedingungen zu richtigen Vorhersagen für KF-Aufspaltungen gelangen kann, soll im folgenden das Punktladungsmodell in enger Anlehnung an Hutchings (1964) kurz wiedergegeben werden.

II. 1.3. Das Kristallpotential im Punktladungsmodell

Um die stationären Zustände eines SE^{3+} -Ions im elektrostatischen Feld des Kristalles im Rahmen einer Störungsrechnung zu bestimmen, muß man die Matrix des Wechselwirkungs-Hamilton-Operators $\hat{H}_{KF}$ mit den Eigenzuständen des freien Ions aufstellen. Letztere sind die durch den Gesamtdrehimpuls J und dessen z-Projektion M ($-J \leq M \leq J$) charakterisierten Zustände $|J, M\rangle$. Die Eigenwerte und normierten Eigenvektoren der sich so ergebenden Hamilton-Matrix

$$(II.1.1) \quad \mathcal{H}_{ij} = \langle J, M_j | \hat{H}_{KF} | J, M_i \rangle$$

sind die Energien und Wellenfunktionen der Zustände des SE^{3+} -Ions im KF (KF-Zustände).

Im Punktladungsmodell wird der Hamilton-Operator $\hat{H}_{KF}$ bestimmt durch die Energie der 4f-Elektronen im elektrostatischen Potential $V_{KF}(\vec{r})$, das von den Nachbarladungen herührt.

$$(II.1.2) \quad \hat{H}_{KF} = \sum_i e_i V_{KF}(\vec{r}_i)$$

Die Summe läuft über alle 4f-Elektronen des SE^{3+} -Ions, $\vec{r}_i$ ist der Ortsvektor des i-ten 4f-Elektrons. Das von den Punktladungen q_j an den Orten $\vec{R}_j$ erzeugte Potential ist

$$(II.1.3) \quad V_{KF}(\vec{r}) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}$$

Da die Wellenfunktionen $|J, M_j\rangle$ Produktsummen aus Kugelflächenfunktionen sind, entwickelt man das Potential günstigerweise ebenfalls nach Kugelflächenfunktionen, um aus den Orthogonalitätsbedingungen bei der Berechnung der $\mathcal{H}_{ij}$ Nutzen ziehen zu können. Das Potential hat dann in sphärischen Polarkoordinaten mit $\vec{R}_j = (R_j, \theta_j, \phi_j)$ und $r = (r, \vartheta, \varphi)$ die Form

$$(II.1.4) \quad V_{KF}(\vec{r}) = \sum_j q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^m(\vartheta, \varphi).$$

Der Koordinatenursprung liegt hierbei im Mittelpunkt (Kern) der SE.

Das Potential ist eine reelle Größe, die Kugelflächenfunktionen Y_n^m hingegen sind komplex. Man kann die Benutzung komplexer Funktionen vermeiden, indem man die Y_n^m paarweise zu reellen Linearkombinationen, den sog. Tesserafunktionen Z_{nm} zusammenfaßt.

$$(II.1.5) \quad \left. \begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m] \\ Z_{nm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m] \end{aligned} \right\} 0 < m \leq n$$

Mit Hilfe dieser Funktionen schreibt sich das Potential

$$(II.1.6) \quad V_{KF}(\vec{r}) = \sum_j q_j \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R_j^{n+1}} \sum_{m=0}^n \sum_{\alpha=c,s} \frac{4\pi}{2n+1} Z_{nm}^{\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{nm}^{\alpha}(\vartheta, \varphi)$$

Die Summation über die Punktladungen kann getrennt von den anderen Summen ausgeführt werden und man erhält

$$(II.1.7) \quad V_{KF}(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{\alpha=c,s} r^n \gamma_{nm}^{\alpha} Z_{nm}^{\alpha}(\vartheta, \varphi)$$

mit

$$(II.1.8) \quad \gamma_{nm}^{\alpha} = \sum_j \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{nm}^{\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}}$$

Die am häufigsten auftretenden Tesserafunktionen sind, ausgedrückt in kartesischen Koordinaten, z. B. bei Hutchings (1964) tabelliert. Damit ist die Berechnung der entsprechenden γ_{nm}^{α} für eine gegebene Anordnung von Punktladungen trivial. Wie man aus (II.1.8) ersieht, hängen die γ_{nm}^{α} nur von der Ladungsverteilung und damit von der Orientierung des Koordinatensystems ab. Für eine allgemeine Ladungsverteilung können beliebige γ_{nm}^{α} auftreten, Symmetrien hingegen schränken ihre Zahl stark ein. Inversionsinvarianz

führt zum Verschwinden aller y_{nm}^α mit ungeradem n . (Für diese Eigenschaft ist allerdings Inversionssymmetrie nicht notwendig, sondern hinreichend, wie in Kap. II.1.2. dargelegt.) Besitzt die Ladungsverteilung eine k -zählige Symmetrieachse, so bleiben, wenn man diese Achse als z -Achse des Koordinatensystems wählt, nur solche y_{nm}^α von Null verschieden, für die $m = 0, k, 2k, \dots$ gilt. Im Falle kubischer Symmetrie verschwinden alle y_{2m}^α . Legt man das Koordinatensystem noch so, daß für eine nicht auf der z -Achse liegende Punktladung der Azimutwinkel $\phi = 0$ ist, verschwinden ferner alle y_{nm}^s . Darüber hinaus stehen die y_{nm}^c zu ein und demselben n in festen Verhältnissen zueinander, unabhängig davon ob die Punktladungen nun ein s.c.-, b.c.c.- oder f.c.c.-Gitter bilden. Der Term y_{00} bewirkt nur eine Gesamtverschiebung aller Niveaus, stellt also eine Bindungsenergie dar und ist für spektroskopische Untersuchungen nicht von Interesse. Damit benötigt man für einen kubischen Kristall generell nur noch die Koeffizienten y_{2i0}^c ($i \geq 2$). Mit dem Ziel der Berechnung der Matrixelemente x_{ij} kann man die Potentialentwicklung nach den Termen für $n = 6$ abbrechen, da auf Grund der Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen die Matrixelemente der Terme mit $n > 6$ verschwinden. Damit bleiben nur noch die beiden Koeffizienten y_{40}^c und y_{60}^c zu berücksichtigen. Für eine z -Achse 4-zähliger Symmetrie wird das Potential

$$(II.1.9) \quad V_{KF}(\vec{r}) = r^4 y_{40}^c \{Z_{40}(\vartheta, \varphi) + \sqrt{5/7} Z_{44}^c(\vartheta, \varphi)\} + r^6 y_{60}^c \{Z_{60}(\vartheta, \varphi) - \sqrt{7} Z_{64}^c(\vartheta, \varphi)\}$$

Die Form des Potentials für eine 2- oder 3-zählige Achse als z -Achse ist z. B. bei Hutchings (1964) angegeben. Die dort auftretenden y_{40}^c und y_{60}^c sind mit denen für die 4-zählige Achse durch feste Faktoren verknüpft. Es sei darauf hingewiesen, daß die Ausdrücke in den geschweiften Klammern in (II.1.9) nur von der Wahl der z -Achse bestimmt werden.

II. 1.4. Die Matrixelemente des KF-Hamiltonoperators mit den Zuständen des freien Ions

Indem man V_{KF} und damit $\hat{H}_{KF}$ aus den Punktladungen bestimmen kann, hat man alle Voraussetzungen zur Berechnung der x_{ij} (Gl. II.1.1) geschaffen. Da sowohl die Funktionen $|J, M\rangle$ als auch $\hat{H}_{KF}$ durch Kugelflächenfunktionen erzeugt werden, könnte man die erforderliche Integration direkt ausführen.

Andererseits transformieren sich die $r^n Z_{nm}$ als Linearkombinationen aus Kugelflächenfunktionen unter den Symmetrioperationen der Punktgruppe wie Drehimpulsoperatoren, die auf die Winkelanteile der Zustände $|J, M\rangle$ wirken. (r^n ist unter allen Symmetrioperationen invariant.) Deshalb kann man die Ausdrücke $\sum_i r_i^n Z_{nm}^c(\vartheta_i, \varphi_i)$ durch Operatoren $\hat{O}_n^m$ ersetzen, die in geeigneter Weise aus Drehimpulsoperatoren zu konstruieren sind. Das Wigner-Eckart-Theorem besagt, daß dann die Matrixelemente der $\hat{O}_n^m$ mit denen von $\sum_i r_i^n Z_{nm}^c(\vartheta_i, \varphi_i)$ bis auf einen nur noch von n und J (d. h. der SE) abhängigen Faktor, das reduzierte Matrixelement $\Theta_n(J)$, gleich sind. Da die Wellenfunktionen $|J, M\rangle$ in Radial- und Winkelanteil faktorisiert sind, liefern die r_i^n bei der Integration den Erwartungswert $\langle r^n \rangle$. Die die reduzierten Matrixelemente $\Theta_n(J)$ definierende Beziehung lautet dann

$$(II.1.10) \quad \sum_i r_i^n Z_{nm}^c(\vartheta_i, \varphi_i) = \text{const}_{nm} \Theta_n(J) \langle r^n \rangle \hat{O}_n^m$$

wobei das Zeichen " $\equiv$ " Äquivalenz in eben dem Sinne bedeutet, daß die Matrixelemente gleich werden müssen. Der Faktor const_{nm} ist ein in Z_{nm} enthaltener Vorfaktor, der so gewählt ist, daß die Koeffizienten der in kartesischer Darstellung die Koordinaten x, y und z enthaltenden Ausdrücke ganzzahlig und teilerfremd sind. Für die reduzierten Matrixelemente sind in der Literatur die Bezeichnungen $\Theta_2(J) = \alpha_J$, $\Theta_4(J) = \beta_J$ und

$\Theta_5(J) = \gamma_J$ geläufiger, β und γ sind für Pr, Ho und Er in Tabelle II.1 wiedergegeben.

Die Berechnung der $\langle r^n \rangle$ ist schwierig, da sie die genaue Kenntnis der 4f-Wellenfunktionen im Kristall voraussetzt. Rechnungen wurden von Freeman und Watson (1962) mit Hilfe einer Hartree-Fock-Näherung und von Lewis (1971) auf relativistischer Grundlage durchgeführt. In Tabelle II.1 sind die Werte der klassischen Näherung angegeben.

Die Methode, das Potential auf diese Weise durch die Operatoren $\hat{O}_n^m$ zu ersetzen, wurde für die KF-Theorie unter dem Begriff "operator equivalents" von Stevens (1952) eingeführt. Er gab die Vorschrift zur Konstruktion der $\hat{O}_n^m$:

Man erhält den zu einem Ausdruck $\sum_i r_i^n Z_{nm}^c(\vartheta_i, \varphi_i)$ äquivalenten Operator, indem man in $r^n Z_{nm}^c$, ausgedrückt in kartesischen Koordinaten, die Komponenten x, y und z des Ortsvektors $\vec{r}$ durch die kartesischen Komponenten $\hat{j}_x$, $\hat{j}_y$ und $\hat{j}_z$ des Drehimpulsoperators ersetzt. Dabei muß man der Nicht-Kommutativität der $\hat{j}_\alpha$ dadurch Rechnung tragen, daß man gemischte Produkte aus x, y und z durch die Summe aller unterschiedlichen permutierten Produkte der entsprechenden $\hat{j}_x$, $\hat{j}_y$ und $\hat{j}_z$, dividiert durch die Anzahl der Möglichkeiten, ersetzt. Mit Hilfe der "operator equivalents" schreibt sich der Hamilton-Operator für kubische Systeme

$$\begin{aligned} \text{(II.1.11)} \quad \hat{H}_{KF} &= e \sum_i \sum_{n=4,6} \sum_{m=0}^n \gamma_{nm} r_i^n Z_{nm}^c(\vartheta_i, \varphi_i) \\ &\equiv e \sum_{n=4,6} \sum_{m=0}^n \gamma_{nm}^c \text{const}_{nm} \langle r^n \rangle \Theta_n(J) \hat{O}_n^m \\ &= \sum_{n=4,6} \sum_{m=0}^n [A_{nm} \langle r^n \rangle \Theta_n(J)] \hat{O}_n^m \end{aligned}$$

mit $A_{nm} = e \gamma_{nm}^c \cdot \text{const}_{nm}$.

Berücksichtigt man die Proportionalität der γ_{nm}^c zu festem n untereinander, so erhält man für eine 4-zählige z-Achse

$$\begin{aligned} \text{(II.1.12)} \quad \hat{H}_{KF} &= A_4 \langle r^4 \rangle \beta \{ \hat{O}_4^0 + 5 \hat{O}_4^4 \} + A_6 \langle r^6 \rangle \gamma \{ \hat{O}_6^0 - 21 \hat{O}_6^4 \} \\ &= B_4 \{ \hat{O}_4^0 + 5 \hat{O}_4^4 \} + B_6 \{ \hat{O}_6^0 - 21 \hat{O}_6^4 \} \end{aligned}$$

Die Matrixelemente der gängigsten $\hat{O}_n^m$ zwischen den Zuständen $|J, M\rangle$ findet man in der Literatur, z. B. Hutchings (1964) und Abragam und Bleaney (1970).

Die Koeffizienten $B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle$ und $B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle$ sind die Parameter, die nach dem in Kapitel II.1.2 Gesagten frei variiert werden müssen, um alle möglichen Kristallpotentiale zu beschreiben. Zu diesem Zweck ist es aber günstiger, zu einem von Lea, Leask und Wolf (1962) eingeführten Paar von Parametern x und W überzugehen, die durch

$$\begin{aligned} \text{(II.1.13)} \quad B_4 F(4) &= W \cdot x \\ B_6 F(6) &= W(1 - |x|) \end{aligned}$$

definiert sind. Die F(4) und F(6) sind lediglich Faktoren, die allen Matrixelementen der $\hat{O}_4^m$ einerseits bzw. $\hat{O}_6^m$ andererseits für ein SE^{3+} -Ion, d. h. ein J, gemeinsam sind. Man berücksichtigt, indem man sie abspaltet, daß die Aufspaltungen, die von gleich großen B_4 und B_6 hervorgerufen werden, sehr unterschiedlich sind und erreicht, daß die so normierten Eigenwerte einen kleineren Bereich durchlaufen, was die Darstellung erleichtert. Eine tiefere Bedeutung kommt ihnen nicht zu. Aus der obigen Definitionsgleichung (II.1.13) folgt

$$(II.1.14) \quad \frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1-|x|} \frac{F(6)}{F(4)}$$

und man sieht, daß x dem Verhältnis von B_4 zu B_6 proportional ist. Der Hamilton-Operator wird mit den Parametern x und W

$$(II.1.15) \quad \hat{H}_{KF} = W \left[x \frac{\{\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4\}}{F(4)} + (1-|x|) \frac{\{\hat{O}_6^0 - 21\hat{O}_6^4\}}{F(6)} \right]$$

Man erkennt hier, daß W die Bedeutung eines Skalenfaktors zukommt. Indem man $W = 1$ setzt und die so erhaltenen Hamilton-Matrizen für $-1 \leq x \leq +1$ diagonalisiert, erhält man alle mit kubischer Symmetrie verträglichen Niveauschemata des betrachteten SE_3^+ -Ions, wobei die dimensionslosen Eigenwerte noch mit dem aktuellen W zu multiplizieren sind, um die gewünschten Energieniveaus zu liefern.

II. 1.5. Diagonalisierung der Hamilton-Matrix

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Hamilton-Matrix erhält man, indem man sie diagonalisiert. Dieses Problem löst man heute allgemein numerisch. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck die für die Univac 1108 vorhandenen Programme TRED2 und TQL2 aus der Programmbibliothek HRZ x EISPACK. benutzt.

Dieselben Rechnungen wurden auch von Lea, Leask und Wolf (LLW) (1962) in graphischer und tabellarischer Form veröffentlicht, wobei in den Tabellen x in Schritten von 0,2 variiert wurde. Solange die durch Interpolation erzielte Genauigkeit ausreichte, wurden diese Resultate benutzt. Abb. II.2 bis II.4 zeigen die von LLW publizierten Ergebnisse für Pr, Ho und Er.

II. 1.6. Die Wirkung eines zusätzlichen Magnetfeldes

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes oder auch durch die Wirkung eines Molekularfeldes werden die Restentartungen der KF-Zustände weiter aufgehoben (Zeeman-Effekt). Für kleine Magnetfelder, d. h. solange die magnetische Wechselwirkung klein gegen die KF-Wechselwirkung ist, könnte man diesen Effekt mit Störungsrechnung behandeln, bei der man von den KF-Zuständen ausgeht. Für größere Felder muß man die Matrixelemente des um die magnetische Wechselwirkung erweiterten Hamilton-Operators

$$(II.1.16) \quad \hat{H} = \hat{H}_{KF} + \hat{H}_{magn}$$

zwischen den Zuständen des freien SE_3^+ -Ions berechnen und diese Matrix diagonalisieren. Dieses Verfahren ist bis zu beliebigen Feldern zulässig, da die Zustände $|J, M\rangle$ des freien Ions geeignete Eigenzustände des zusätzlichen Terms

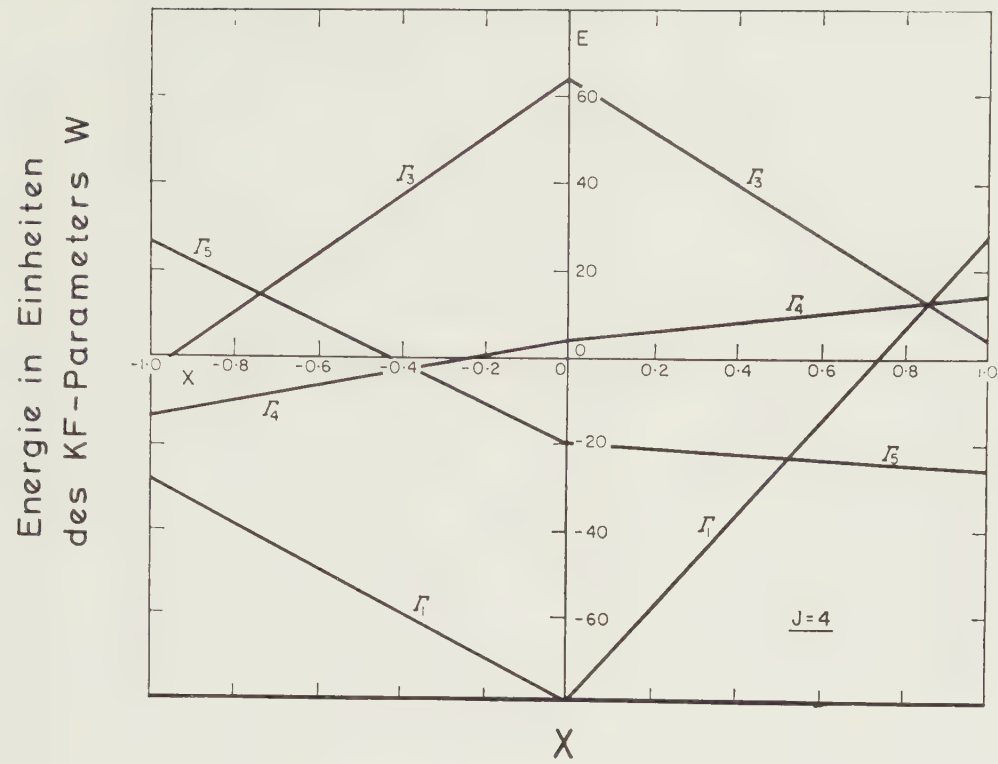
$$(II.1.17) \quad \hat{H}_{magn} = -g_J \mu_B \hat{J} \cdot \vec{H}$$

sind. g_J bedeutet den Landé-Faktor des SE_3^+ -Ions, μ_B ist das Bohr'sche Magneton. Da die KF-Zustände ohnehin in einem Diagonalisierungsverfahren ermittelt wurden, bot sich an, dieses Verfahren auch für kleine Magnetfelder zu benutzen. In kartesischen Komponenten schreibt sich der Hamilton-Operator der magnetischen Wechselwirkung

$$(II.1.18) \quad \hat{H}_{magn} = -g_J \mu_B (\hat{J}_x H_x + \hat{J}_y H_y + \hat{J}_z H_z).$$

Da für die Zustände der freien Ionen

$$(II.1.19) \quad \hat{J}_z |J, M\rangle = M |J, M\rangle$$



	$ \langle \Gamma_i \hat{J}_z \Gamma_j \rangle ^2$			
	Γ_5	Γ_3	Γ_4	Γ_1
Γ_5	12.50000	4.00000	3.50000	0
Γ_3		0	9.33333	0
Γ_4			0.50000	6.66667
Γ_1				0

Abb. II. 2 KF-Aufspaltungen und $\hat{J}_z$ -Matrixelemente für Pr^{3+}

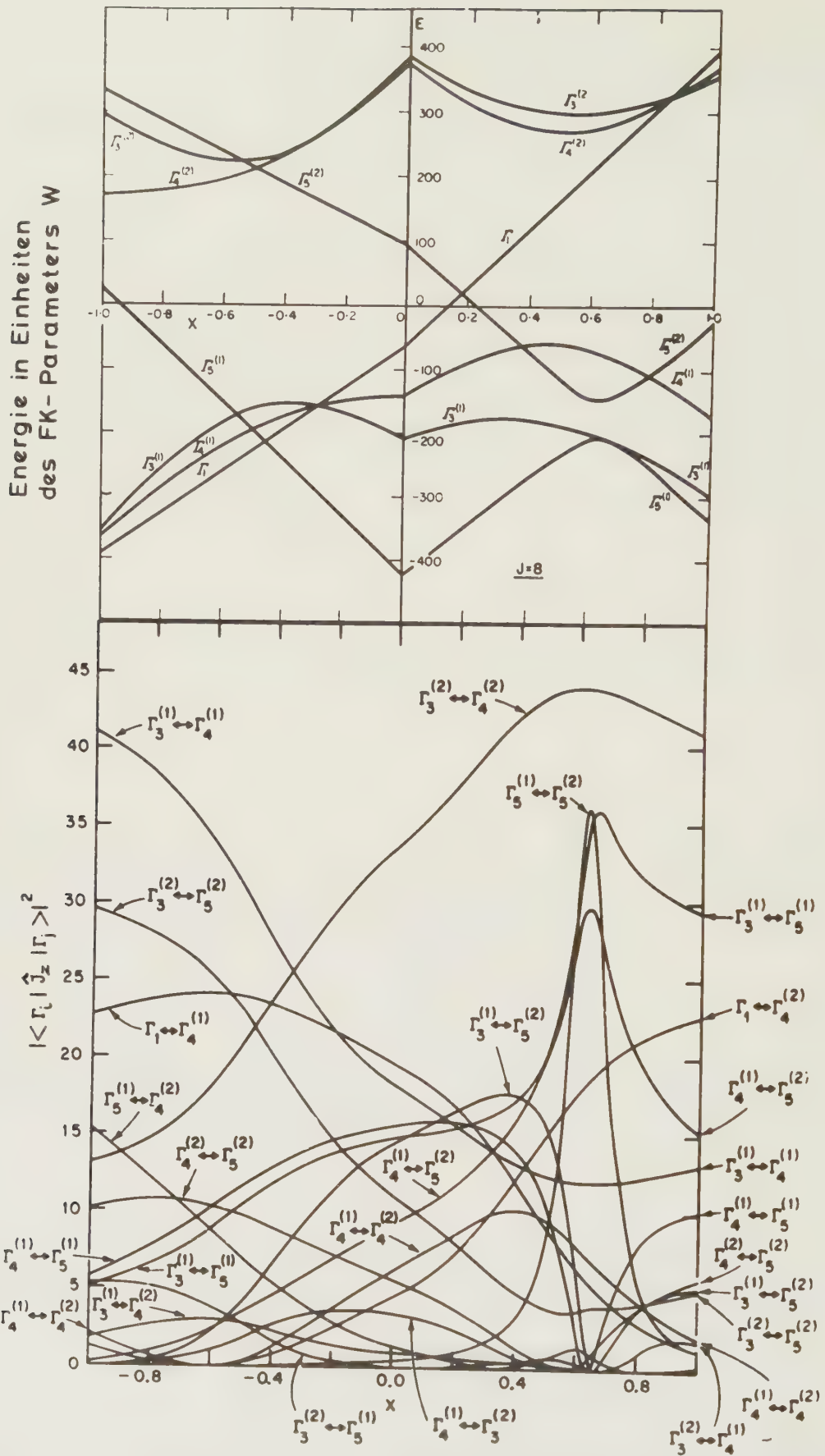


Abb. II.3 KF-Aufspaltungen und $\hat{J}_z$ -Matrixelemente für Ho^{3+}

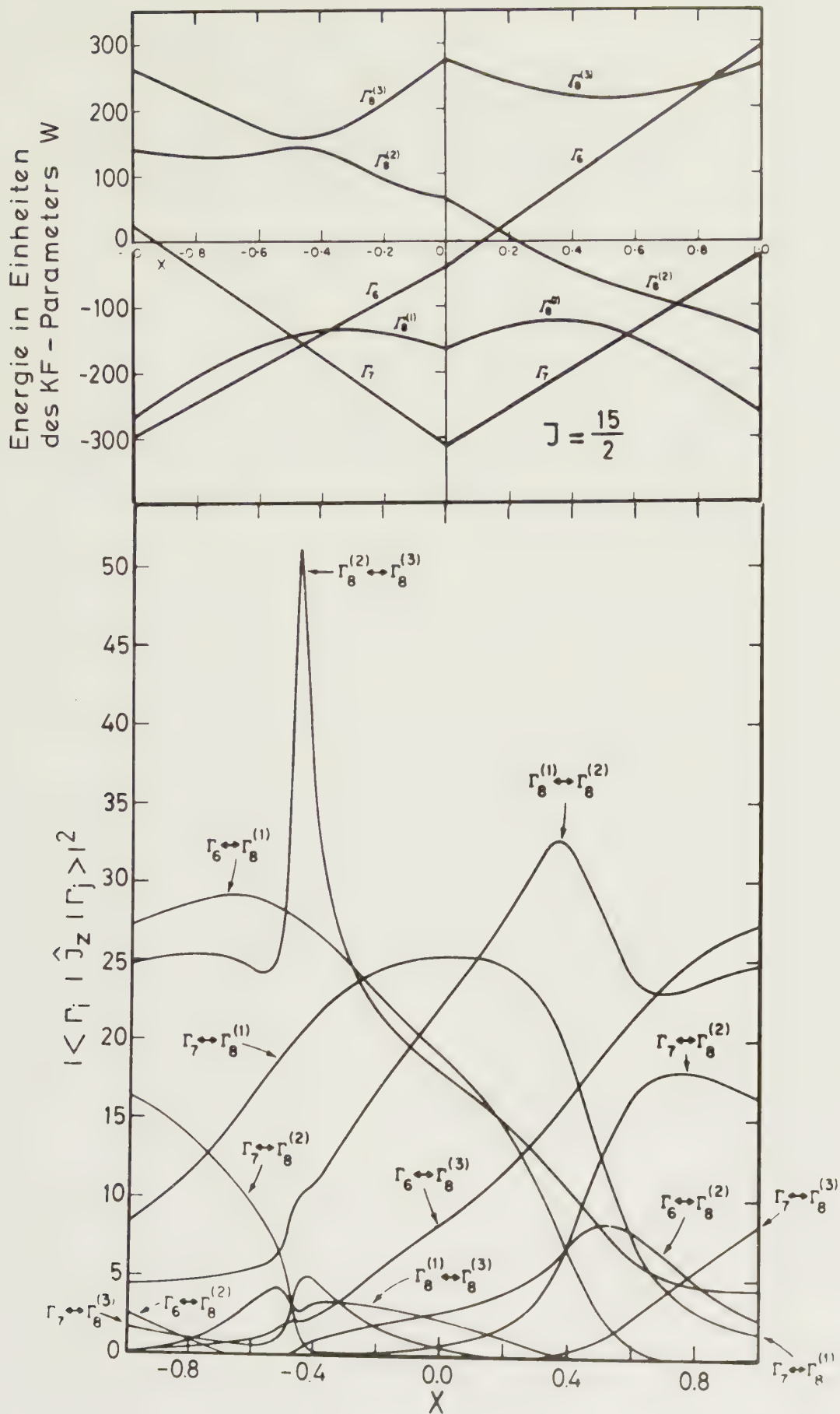


Abb. II.4 KF-Aufspaltungen und $\hat{J}_z$ -Matrixelemente für Er^{3+}

gilt, liefert der Summand $\hat{J}_z H_z$ in (II.1.18) in der Matrix

$$(II.1.20) \quad \mathcal{H}_{ij} = \langle J, M_j | \hat{H}_{KF} + \hat{H}_{mag} | J, M_i \rangle$$

Beiträge nur in der Hauptdiagonalen. Drückt man die $\hat{J}_x$ und $\hat{J}_y$ durch die "Auf- und Absteigeoperatoren" $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$ aus, sieht man, daß die Terme $\hat{J}_x H_x$ und $\hat{J}_y H_y$ in (II.1.20) nur in den beiden Nebendiagonalen beitragen. Sofern $H_y = 0$ ist, bleiben diese Beiträge reell, mit $H_y \neq 0$ werden sie komplex, wie man an der Definition der $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$

$$(II.1.21) \quad \left. \begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i \hat{J}_y \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_x - i \hat{J}_y \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{J}_x = \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_y = \frac{1}{2i} (\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \end{cases}$$

erkennt, da die Matrixelemente von $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$ reell sind.

Auf den Fall beliebiger Richtungen des Magnetfeldes bezüglich des Koordinatensystems soll hier nicht weiter eingegangen werden, da es im Rahmen dieser Arbeit stets genügt, ein Feld, das in eine der Hauptsymmetrierichtungen weist, zu betrachten. Es ist dann günstiger, die z-Achse des Koordinatensystems ebenfalls in diese Richtung zu legen, so daß man stets nur die magnetischen Beiträge von $\hat{J}_z H_z$ erhält.

II. 2. Neutronenstreuung

Neutronen wechselwirken mit den Atomen in Festkörpern prinzipiell durch zwei Mechanismen. Zum einen werden sie an den Atomkernen gestreut oder möglicherweise von diesen absorbiert, zum anderen werden sie auf Grund ihres magnetischen Momentes von Elektronen beeinflusst, die ihrerseits magnetische Momente tragen, sei es auf Grund ihres Spins oder aber ihrer Bahnbewegung.

Die Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung ist im Detail noch nicht verstanden, aber man weiß aus Experimenten, daß sie von sehr kurzer Reichweite ist. Für thermische Neutronen ist die Wellenlänge sehr groß gegenüber dieser Reichweite. Die Streuung ist deshalb isotrop und man kann sie mit experimentell gefundenen Streuquerschnitten beschreiben. Die magnetischen Wechselwirkungen sind durch die klassischen Ausdrücke für die Wechselwirkung magnetischer Momente zu beschreiben und es gibt in der Literatur ausführliche Arbeiten über beide Gebiete (z. B. Marshall u. Lovesey 1971, im folgenden zitiert als M. L.).

Hier sollen die für das Verständnis der Experimente und ihrer Auswertung erforderlichen Punkte dieser Theorien aufgeführt und kurz erläutert werden.

II. 2.1. Der differentielle Streuquerschnitt in erster Born'scher Näherung

Zur Beschreibung der Streuung führt man den Begriff des Streuquerschnittes σ ein. Man definiert ihn als den Quotienten aus der Zahl der pro Zeiteinheit gestreuten Neutronen N und dem einfallenden Fluß F , d. h. der Zahl der pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit auftreffenden Neutronen

$$\sigma = \frac{\text{gestr. Neutronen pro Zeiteinheit}}{\text{einfallende Neutr. pro (Zeiteinheit und Flächeneinheit)}} = \frac{N}{F}$$

Der Streuquerschnitt hat damit die Dimension einer Fläche, die zu interpretieren ist als die äquivalente Fläche, die der Streuer haben müßte, wenn jedes ihn treffende Neutron mit Sicherheit gestreut würde. Ist die gestreute Intensität winkelabhängig, muß man den "differentiellen Streuquerschnitt" $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ einführen, bei dem man statt der Gesamtzahl der pro Zeiteinheit gestreuten Neutronen, N , die Zahl N_{Ω} der pro Zeiteinheit in das Raumwinkelelement $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ gestreuten Teilchen einsetzt. θ kennzeichnet hierbei den Winkel, um den das Neutron aus seiner Einfallsrichtung abgelenkt wird, ϕ ist der Azimutwinkel (sphärische Polarkoordinaten, Z-Achse in Flugrichtung der einfallenden Teilchen, Koordinatenursprung im Streuer).

$$N_{\Omega} = F \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega$$

Aufgabe einer quantenmechanischen Streutheorie ist es nun, aus den inneren Eigenschaften des Streuers und der Wechselwirkung der Neutronen mit ihm, die Größe $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ zu ermitteln.

Das Wechselwirkungspotential, das die Streuung bewirkt, sei $\hat{W}(\vec{r}, \vec{f})$, wo $\vec{r}$ der Ortsvektor des Neutrons und $\vec{f}$ die Koordinaten sind, in denen die Wellenfunktion des Streuers ausgedrückt ist. Die einfallenden Neutronen kann man durch eine ebene Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_a$ beschreiben, die gestreuten Neutronen in großer Entfernung vom Streuer ebenfalls als ebene Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_e$. Die Quantentheorie der Streuung (z. B. Dawydow 1967) sagt, daß, wenn die Wechselwirkung schwach ist in dem Sinne, daß man die Streuung als kleine Störung an der einfallenden Welle betrachten kann, der differentielle Streuquerschnitt für einen Prozeß, bei dem der Streuer von einem Anfangszustand $\phi_{\lambda}(\vec{f})$ in den Zustand $\phi_{\lambda'}(\vec{f})$ übergeht, durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\lambda'\lambda}} = \frac{k_e}{k_a} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_e \lambda' | \hat{W} | \vec{k}_a \lambda \rangle|^2 \quad (\text{II.2.1})$$

$$\text{mit} \quad \langle \vec{k}_e \lambda' | \hat{W} | \vec{k}_a \lambda \rangle = \int \phi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \hat{W}(\vec{r}) \phi_{\lambda}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_a - \vec{k}_e) \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

gegeben ist. λ und λ' stehen für alle Quantenzahlen, die den Zustand des Streuers vor bzw. nach dem Streuprozess charakterisieren, m ist die Neutronenmasse. Diese Näherung heißt auch "erste Born'sche Näherung". Sie ist äquivalent mit Störungsrechnung erster Ordnung. D. h. man erhält dasselbe Ergebnis, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeit des Neutrons vom Ausgangszustand ψ_{k_a} in den Endzustand ψ_{k_e} , die nach Fermis goldener Regel

$$W_{k_a \rightarrow k_e} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int d\vec{r} \psi_{k_e}^* \hat{W} \psi_{k_a} \right|^2 \delta_{k_e}(E)$$

mit der Zustandsdichte ρ_{k_e} der Endzustände ist, durch den Fluß der einfallenden Neutronen teilt (M. L., Kap. 1.2), der der einfallenden Welle ψ_{k_a} entspricht.

Haben der Anfangs- und der Endzustand $\phi_{\lambda}(\vec{r})$ und $\phi_{\lambda'}(\vec{r})$ des Streuers nicht dieselbe Energie, so fordert der Energieerhaltungssatz, daß

$$\frac{\hbar^2 k_a^2}{2m} + E_{\lambda} = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m} + E_{\lambda'} \quad (\text{II.2.2})$$

Diese Bedingung kann man auch in das Streugesetz direkt mit einbauen, indem man den "doppelt differentiellen Streuquerschnitt" einführt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)}_{\lambda'\lambda} = \frac{k_e}{k_a} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}_e \lambda' | \hat{W} | \vec{k}_a \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (\text{II.2.3})$$

$$\text{mit} \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_a^2 - k_e^2)$$

$\hbar\omega$ bezeichnet also die vom Neutron an den Streuer übertragene Energie, die positiv ist, wenn das Neutron Energie an den Streuer abgibt. Berücksichtigt man nun noch die Möglichkeit, daß das einfallende Neutron den Streuer in verschiedenen Ausgangszuständen λ antreffen kann, die mit den Wahrscheinlichkeiten p_{λ} besetzt sein sollen, und daß von jedem dieser Zustände Übergänge zu mehreren anderen Zuständen λ' des Streuers möglich sein können, und daß außerdem das Matrixelement abhängig ist von der Spinrichtung σ des Neutrons, die mit der Wahrscheinlichkeit p_{σ} auftritt, so wird

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{k_e}{k_a} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \lambda', \sigma, \sigma'} p_{\lambda} p_{\sigma} |\langle \vec{k}_e \sigma' \lambda' | \hat{W} | \vec{k}_a \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (\text{II.2.4})$$

Dieser Ausdruck ist die endgültige Form des doppelt differentiellen Streuquerschnitts für einen Streuer, dessen individuellen Streuzentren keine dissipativen Wechselwirkungsmöglichkeiten mit ihrer Umgebung haben. Man hat nun je nach Art des Streumechanismus für $\hat{W}$ den geeigneten Wechselwirkungsoperator zwischen Neutronen und Streuer einzusetzen.

Im Falle dissipativer Wechselwirkungen treten Linienbreiten auf, d. h. die Deltafunktion in (II.2.4) wird durch eine Funktion endlicher Breite ersetzt. Hierauf wird in Abschnitt II.2.7 eingegangen.

II. 2.2. Nukleare Streuung

Wie eingangs erwähnt, ist das Wechselwirkungspotential des Neutrons mit dem Kern nicht bekannt. Man kann aber die isotrope Streuung an einem Kern mit dem Streugesetz in erster Born'scher Näherung beschreiben, indem man für das Potential ansetzt

$$\hat{W}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}),$$

wobei $\vec{r}$ der Ort des Neutrons, $\vec{R}$ der Ort des Kerns und b die sog. Streulänge, ein Maß für das Streuvermögen des Kerns, ist. Das liegt daran, daß in der Born'schen Näherung die Streuamplitude $\langle \vec{k}_e | \hat{W} | \vec{k}_a \rangle$ die Fouriertransformierte des Streupotentiales ist und bekanntlich ist eine Konstante die Fouriertransformierte der δ -Funktion.

Für einen Festkörper mit Streuern an den Orten $\vec{R}_l$ wird dann

$$\hat{W}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_l b_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l)$$

Bilden die $\vec{R}_l$ ein regelmäßiges Kristallgitter, so erwartet man analog zur Röntgenstreuung Braggreflexe. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung, wo alle Elektronen des Atoms zur Streuung beitragen und nur diese, und wo deshalb die Streulängen aller Atome eines chemischen Elementes gleich sind, hängen die b_l für Neutronstreuung sowohl vom Isotop als auch, wenn der Kern einen Spin i besitzt, davon ab, ob der Spin des Neutrons beim Streuprozess parallel oder antiparallel orientiert ist, d. h. ob es über einen Zustand $i + \frac{1}{2}$ oder $i - \frac{1}{2}$ gestreut wird. Die Isotope eines Elementes sind in einem Kristall statistisch verteilt und die Prozesse mit $i + \frac{1}{2}$ oder $i - \frac{1}{2}$ treten ebenfalls statistisch auf mit den Wahrscheinlichkeiten $\frac{1+i}{2}$ bzw. $\frac{1-i}{2}$. Je nachdem wie stark sich die Streulängen für die verschiedenen Isotope und Spinorientierungen unterscheiden, wird man einen mehr oder weniger großen inkohärenten Anteil der Streuung erhalten (M. L., Kap. 1.3), der isotrop in alle Richtungen gestreut wird. Für die kohärente Streuung an einem Kristall, dessen Periodizität durch die reziproken Gittervektoren $\vec{\tau}$ beschrieben wird, gelten aber ganz analoge Streugesetze wie für Röntgenstrahlen (M. L., Kap. 2)

$$(II.2.5) \quad \left(\frac{\alpha \sigma}{\alpha \Omega} \right)_{coh} = \frac{N(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{x} - \vec{\tau}) |F_N(\vec{\tau})|^2$$

mit

$$F_N(\vec{\tau}) = \sum_{\vec{d}} \bar{b}_d e^{i\vec{\tau} \cdot \vec{d}}$$

Hier bezeichnen v_0 das Volumen der Elementarzelle

N ihre Anzahl

$\vec{x} = \vec{k}_a - \vec{k}_e$

$F_N(\vec{\tau})$ ist der Strukturfaktor der Elementarzelle für den Reflex $\vec{\tau}$, die Summation in $F_N(\vec{\tau})$ läuft über alle Atomplätze $\vec{d}$ innerhalb der Elementarzelle.

$\bar{b}_d$ bedeutet den Mittelwert der Streulänge für die auf dem Platze d sitzende Atomsorte, genommen über alle Isotope und Spinorientierungen. Man kann also mit Hilfe der Neutronenbeugung Kristallstrukturen analysieren und hat dabei in den meisten Fällen gegenüber der Röntgenstrukturanalyse den Vorteil, auf Grund der viel kleineren Streuquerschnitte und der daraus resultierenden größeren Eindringtiefe, eine Aussage über die ganze Probe zu erhalten und nicht nur über deren Oberfläche. Diese Untersuchungsmethode wurde benutzt, um sicherzustellen, daß die hergestellten Proben die geforderte Struktur besaßen.

II. 2.3. Magnetische Streuung

Auf Grund ihres magnetischen Momentes können die Neutronen auch an den Elektronen eines Atomes oder Ions gestreut werden. Man braucht hierbei nur die Elektronen in unvollständigen Schalen zu berücksichtigen, da in vollen Schalen (sowie in vollen Unterschalen s, p, d,) alle magnetischen Momente kompensiert sind. Zur Herleitung der Wechselwirkungsenergie geht man von der Energie eines magnetischen Momentes im Magnetfeld aus:

$$(II.2.6) \quad \hat{W} = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H}$$

Das magnetische Moment des Neutrons ist

$$\vec{\mu}_n = \gamma \mu_N \hat{\sigma},$$

wobei $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ das nukleare Magneton, $\gamma = 1,91$ der g-Faktor und $\hat{\sigma}$ der Operator für den Neutronenspin mit den Paulimatrizen $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ als Komponenten sind. Für $\vec{H}$ hat man das Magnetfeld einzusetzen, das von einem Elektron erzeugt wird, welches sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_e$ bewegt. Dieses ist (z. B. Jackson 1967, Kap. 5)

$$(II.2.7) \quad \vec{H} = \text{rot} \frac{\vec{\mu}_e \times \vec{R}}{R^3} + \frac{(-e)}{c} \frac{\vec{v}_e \times \vec{R}}{R^3}$$

$\vec{\mu}_e$ ist das magnetische Moment des Elektrons $\mu_e = 2\mu_B \hat{S}$ mit dem Spinoperator $\hat{S}$ für den Elektronenspin. $\vec{R}$ ist der Vektor vom Elektron zum Aufpunkt. Der erste Term beschreibt also den Beitrag des Elektronenspins, der zweite den der Bahnbewegung zum Wechselwirkungsfeld $\vec{H}$. Im Operator der Wechselwirkung muß man berücksichtigen, daß der Neutronenspin $\hat{\sigma}$ nicht mit dem Term $\vec{v}_e \times \vec{R}$ kommutiert. Dann wird

$$(II.2.8) \quad \begin{aligned} \hat{W} &= -\gamma \mu_N \hat{\sigma} \cdot \vec{H} \\ &= \gamma \mu_N \left\{ 2\mu_B \hat{\sigma} \cdot \text{rot} \left(\frac{\hat{S} \times \vec{R}}{R^3} \right) - \frac{e}{2m_e c} \left[\hat{p}_e \cdot \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} + \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} \cdot \hat{p}_e \right] \right\}, \end{aligned}$$

wobei $\vec{R}$ jetzt als Vektor vom Elektron zum Neutron zu interpretieren ist. Der erste Term in der geschweiften Klammer ist die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, der zweite steht für die Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment, das von der Bewegung des Elektrons herrührt. Somit ist der doppelt differentielle Streuquerschnitt:

$$(II.2.9) \quad \begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 (2\gamma\mu_N\mu_B)^2 \frac{k_e}{k_a} \times \\ &\times \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ \sigma, \sigma'}} \left[\langle \vec{k}_e \lambda' \sigma' | \sum_i \hat{\sigma} \cdot \text{rot} \left(\frac{\hat{S}_i \times \vec{R}}{R^3} \right) - \frac{1}{2\hbar} \left(\hat{p}_i \cdot \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} + \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} \cdot \hat{p}_i \right) | \vec{k}_a \lambda \sigma \rangle \right]^2 \\ &\quad \cdot p_\lambda p_{\sigma'} \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \end{aligned}$$

Die Summation erstreckt sich über alle ungepaarten Elektronen, d. h. in unserem Falle der Streuung an SE^{3+} -Ionen über die 4f-Elektronen. Führt man im Matrixelement

$$\langle \vec{k}_e \lambda' \sigma' | \sum_i \hat{\sigma} \cdot \text{rot} \left(\frac{\hat{S}_i \times \vec{R}}{R^3} \right) - \frac{1}{2\hbar} \left(\hat{p}_i \cdot \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} + \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} \cdot \hat{p}_i \right) | \vec{k}_a \lambda \sigma \rangle$$

die Integration über die Neutronenkoordinaten direkt (M.L., Kap. 5.1) aus, erhält man

$$(II.2.10) \quad \begin{aligned} \langle \vec{k}_e | \hat{\sigma} \cdot \text{rot} \left(\frac{\hat{S}_i \times \vec{R}}{R^3} \right) | \vec{k}_a \rangle &= 4\pi e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}_i} \hat{\sigma} \cdot \{ \vec{x} \times (\hat{S}_i \times \vec{x}) \} \\ \text{und } \langle \vec{k}_e | \hat{p}_i \cdot \frac{\hat{\sigma} \times \vec{R}}{R^3} | \vec{k}_a \rangle &= -\frac{4\pi i}{|\vec{x}|} e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}_i} \hat{\sigma} \cdot (\vec{x} \times \hat{p}_i) \end{aligned}$$

Setzt man ferner

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad \text{und} \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

ein und berücksichtigt, daß für unpolarisierte Neutronen

$$\sum_{\sigma} p_{\sigma} \langle \sigma | \hat{\sigma}_{\alpha} \hat{\sigma}_{\beta} | \sigma \rangle = \delta_{\alpha\beta} ,$$

so wird

$$(II.2.11) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{\hbar_e}{\hbar_{\alpha}} \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | \hat{Q}_{\perp} | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})$$

mit $\hat{Q}_{\perp} = \sum_i e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}_i} \{ \vec{x} \times (\hat{S}_i \times \vec{x}) - \frac{i}{\hbar|\vec{x}|} \vec{x} \times \hat{p}_i \}$

$\vec{x}$ ist der Einheitsvektor in Richtung von $\vec{x}$. Der Operator $\hat{Q}_{\perp}$ läßt sich durch den Operator $\hat{M}(\vec{r})$ der Magnetisierungsichte ausdrücken

$$(II.2.12) \quad \hat{Q}_{\perp}(\vec{x}) = -\frac{1}{2\mu_0} \int e^{i\vec{x} \cdot \vec{r}} \vec{x} \times (\hat{M}(\vec{r}) \times \vec{x}) d\vec{r}$$

Man erkennt in dieser Schreibweise, was mit dem Index $\perp$ gemeint ist, wenn man von der Vektoridentität

$$(II.2.13) \quad \begin{aligned} \vec{x} \times (\hat{M}(\vec{r}) \times \vec{x}) &= (\vec{x} \cdot \vec{x}) \hat{M}(\vec{r}) - \vec{x} (\hat{M}(\vec{r}) \cdot \vec{x}) \\ &= \hat{M}(\vec{r}) - \vec{x} (\hat{M}(\vec{r}) \cdot \vec{x}) \end{aligned}$$

Gebrauch macht. Da $\vec{x} \cdot \hat{M}(\vec{r})$ die Komponente der Magnetisierungsichte in Richtung von $\vec{x}$ ist, stellt der genannte Ausdruck (II.2.13) die Projektion der Magnetisierungsichte auf die Ebene senkrecht zu $\vec{x}$ dar. Außerdem spiegelt sich in der Form von (II.2.11) und (II.2.12) die Tatsache wider, daß bei der Behandlung einer Streuung in erster Born'scher Näherung die Streuamplitude die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials, d. h. in diesem Falle der Größe $\vec{x} \times (\hat{M}(\vec{r}) \times \vec{x})$, ist.

Es ist daher plausibel (Herleitung siehe M. L., Kap. 6), daß bei Streuprozessen, in denen $|\vec{x}|^{-1}$ groß ist im Vergleich zur Ausdehnung der Elektronenbahn, also der 4f-Orbitale, das Neutron ein Raumgebiet "sieht", das groß genug ist, daß das gesamte magnetische Moment des SE^{3+} -Ions zur Streuung beiträgt. Die räumliche Verteilung der Magnetisierungsichte geht dann nur noch durch einen Formfaktor ein, der die Interferenz der Neutronenwelle am Streuer beschreibt. Daher vereinfacht sich das Integral (II.2.12) für den Operator $\hat{Q}_{\perp}$ in diesem Falle zu

$$(II.2.14) \quad \hat{Q}_{\perp}(\vec{x}) = \frac{1}{2} g_J F^2(|\vec{x}|) \hat{J}_{\perp} ,$$

wobei $F(|\vec{x}|)$ der Formfaktor und

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

der Landé-Faktor des SE^{3+} -Ions sind.

Man nennt diesen Fall die Dipolnäherung, da jetzt die gesamte Wechselwirkung, also auch der Bahnanteil auf die Form $\vec{x} \times (\hat{J} \times \vec{x})$ gebracht ist, wie sie unmittelbar aus dem ersten Term in (II.2.7) resultiert. Der Streuquerschnitt wird hiermit, wenn keine Ordnung der magnetischen Momente vorliegt, man also sozusagen an N "Einzelionen" streut

$$(II.2.15) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = N \left(\frac{e^2}{2m_e c^2}\right)^2 \frac{\hbar_e}{\hbar_{\alpha}} F^2(|\vec{x}|) \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | \hat{J}_{\perp} | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})$$

wobei die den Streuer beschreibenden Quantenzahlen λ, λ' nun nur noch die verschiedenen Zustände des einzelnen Ions durchlaufen. p_λ ist dann die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit der Ausgangszustände, d. h. in unserem Fall der KF-Niveaus. Den Formfaktor kann man berechnen, wenn man die räumliche Verteilung der magnetischen Momente genau kennt. Häufig ermittelt man ihn jedoch experimentell (Koehler und Wollan 1953 und Koehler, Wollan und Wilkinson 1958).

II. 2.4. Berechnung der Matrixelemente von $\hat{J}_\perp$ zwischen den Zuständen der SE^{3+} -Ionen

Für jedes System von KF-Zuständen, wie man es aus Rechnungen der in II.1. beschriebenen Art erhält, kann man den Neutronenstreuquerschnitt ermitteln, wenn man die Matrixelemente von $\hat{J}_\perp$ zwischen den KF-Zuständen kennt. Auch hier lassen sich prinzipielle Aussagen über Auswahlregeln mit gruppentheoretischen Methoden machen. So transformiert sich in einem kubischen Kristall $\hat{J}$ nach der Darstellung Γ_4 . Die Matrixelemente $\langle \Gamma_j | \hat{J}_\alpha | \Gamma_i \rangle$ ($\alpha =$ kartesische Komponente) sind daher nur dann von Null verschieden, wenn das direkte Produkt $\Gamma_j \times \Gamma_4 \times \Gamma_i$ die Darstellung Γ_1 enthält.

Hat man aber die KF-Zustände durch Diagonalisierung der Hamilton-Matrix bestimmt (II.1.) und als Linearkombinationen der Zustände der freien Ionen $|J, m\rangle$ gegeben, so ist die direkte Berechnung von $\langle \Gamma_j | \hat{J}_\perp | \Gamma_i \rangle^2$ sehr einfach und hat zudem den Vorteil, auch dann noch anwendbar zu sein, wenn ein Magnetfeld (s. Kap. II.1.6) wirkt.

Das Streugesetz (II.2.15) gilt, wie betont, für statistisch orientierte magnetische Momente. Unter dieser Bedingung gilt aber, wenn jedes Moment die Größe $\vec{\mu}$ hat,

$$(II.2.16) \quad |\mu_\perp|^2 = \frac{2}{3} \{ \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \}.$$

Daraus folgt für das Matrixelement zwischen zwei Zuständen λ und λ' des SE^{3+} -Ions.

$$(II.2.17) \quad |\langle \lambda' | \hat{J}_\perp | \lambda \rangle|^2 = \frac{2}{3} \{ |\langle \lambda' | \hat{J}_x | \lambda \rangle|^2 + |\langle \lambda' | \hat{J}_y | \lambda \rangle|^2 + |\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2 \}$$

Dieser Zusammenhang gilt auch dann, wenn in der paramagnetischen Phase magnetische Wechselwirkungen zwischen den SE-Ionen auftreten, da für (II.2.16) nur die statistische Orientierung der Momente Voraussetzung ist. Da die Zustände der SE^{3+} -Ionen Linearkombinationen aus Wellenfunktionen der freien Ionen also aus Eigenfunktionen von $\hat{J}_z$ sind

$$|\lambda\rangle = \sum_{m=-J}^J \alpha_{\lambda m} |J, m\rangle,$$

geht man von den Operatoren $\hat{J}_x$ und $\hat{J}_y$ in (II.2.17) zu den "Auf- und Absteigeoperatoren"

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i \hat{J}_y \quad \text{und} \quad \hat{J}_- = \hat{J}_x - i \hat{J}_y$$

über, deren Wirkung auf die $|J, m\rangle$ durch

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |J, m\rangle &= A_{Jm} |J, m+1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{J}_- |J, m\rangle = B_{Jm} |J, m-1\rangle \\ \text{mit} \quad A_{Jm} &= \sqrt{J(J+1) - m(m+1)} \quad \text{und} \quad B_{Jm} = \sqrt{J(J+1) - m(m-1)} \end{aligned}$$

gegeben ist, und für die

$$|\langle \lambda' | \hat{J}_+ | \lambda \rangle|^2 = |\langle \lambda' | \hat{J}_x | \lambda \rangle|^2 + |\langle \lambda' | \hat{J}_y | \lambda \rangle|^2 = |\langle \lambda' | \hat{J}_- | \lambda \rangle|^2$$

Dann erhält man

$$(II.2.18) \quad |\langle \lambda' | \hat{J}_\perp | \lambda \rangle|^2 = \frac{1}{3} \{ |\langle \lambda' | \hat{J}_+ | \lambda \rangle|^2 + |\langle \lambda' | \hat{J}_- | \lambda \rangle|^2 + 2 |\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2 \}$$

Die explizite Form der Terme auf der rechten Seite ist hierbei

$$(II.2.19) \quad |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2 = \left(\sum_{m=-J}^J \alpha_{\lambda'm} \alpha_{\lambda m} m \right)^2$$

$$(II.2.20) \quad |\langle \lambda' | \hat{j}_+ | \lambda \rangle|^2 = \left(\sum_{m=-J}^{J-1} \alpha_{\lambda'(m+1)} \alpha_{\lambda m} A_{Jm} \right)^2$$

$$(II.2.21) \quad |\langle \lambda' | \hat{j}_- | \lambda \rangle|^2 = \left(\sum_{m=-J+1}^J \alpha_{\lambda'(m-1)} \alpha_{\lambda m} B_{Jm} \right)^2$$

Wenn nur ein KF wirksam ist und keine magnetische Wechselwirkung, gelangt man im Falle kubischer Symmetrie zu einer einfacheren Form der Matrixelemente, indem man ausnutzt, daß dann für die Matrixelemente mit den kubischen KF-Zuständen Γ_1 gilt.

$$|\langle \Gamma_j | \hat{j}_x | \Gamma_i \rangle|^2 = |\langle \Gamma_j | \hat{j}_y | \Gamma_i \rangle|^2 = |\langle \Gamma_j | \hat{j}_z | \Gamma_i \rangle|^2$$

Damit folgt aus (II.2.17)

$$(II.2.22) \quad |\langle \Gamma_j | \hat{j}_+ | \Gamma_i \rangle|^2 = 2 |\langle \Gamma_j | \hat{j}_z | \Gamma_i \rangle|^2$$

wobei man das Matrixelement $|\langle \Gamma_j | \hat{j}_z | \Gamma_i \rangle|^2$ erhält, indem man über die zu Γ_1 bzw. Γ_j gehörenden Zustände λ bzw. λ' summiert:

$$(II.2.23) \quad |\langle \Gamma_j | \hat{j}_z | \Gamma_i \rangle|^2 = \sum_{\lambda \in \Gamma_j} \sum_{\lambda' \in \Gamma_i} |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2$$

Diese Werte wurden von Birgeneau (1972a) berechnet und tabelliert und wurden für die Pr-Systeme, wo sie nicht von x abhängen, von dort übernommen. Die Ergebnisse von Birgeneau (1972a) für die Fälle $J = 4$ (Pr^{3+}), $J = 15/2$ (Er^{3+}) und $J = 8$ (Ho^{3+}) zeigen die Abbildungen II.2, II.3 bzw. II.4.

II. 2.5. Der Zusammenhang mit der statischen paramagnetischen Suszeptibilität

Der Beitrag eines einzelnen SE^{3+} -Ions mit den KF-Zuständen λ zur statischen paramagnetischen Suszeptibilität ist (z. B. White 1970).

$$(II.2.24) \quad \chi_{\text{Ion}}(T) = \mu_B^2 g_J^2 \left\{ \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_\lambda = E_{\lambda'}}} p_\lambda \frac{|\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2}{k_B T} + 2 \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_\lambda \neq E_{\lambda'}}} p_\lambda \frac{|\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2}{E_{\lambda'} - E_\lambda} \right\}$$

Für ein System mit isotroper Suszeptibilität, wie z. B. SE^{3+} -Ionen in einem kubischen KF, nimmt andererseits das Streugesetz (II.2.15) für Neutronen wegen (II.2.22) die Form

$$(II.2.25) \quad \frac{\alpha^2 \sigma}{\alpha \Omega \alpha(\hbar \omega)} = N \left(\frac{\nu e^2 g_J}{2 m_a c^2} \right)^2 \frac{k_e}{k_a} F^2(|\vec{q}|) \sum_{\lambda, \lambda'} 2 p_\lambda |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar \omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$$

an. Durch die Wahl der Einfallsennergie ist im Experiment k_a festgelegt, durch die Messung der Endenergie auch k_e und mit dem Streuwinkel ist dann auch $|\vec{q}|$ und damit aus einem separaten Experiment $F^2(|\vec{q}|)$ bekannt. Somit erlaubt die inelastische Neutronenstreuung die Ermittlung der in (II.2.24) auftretenden $p_\lambda |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2$. Man kann also mit Hilfe der spektroskopisch gefundenen Intensitäten der Übergänge

$$\text{Int}(\lambda' \lambda) = p_\lambda |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2$$

die statische paramagnetische Suszeptibilität durch

$$(II.2.26) \quad \chi_{\text{Ion}}(T) = \mu_B^2 g_J^2 \left\{ \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_\lambda = E_{\lambda'}}} \frac{\text{Int}(\lambda' \lambda)}{k_B T} + 2 \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_\lambda \neq E_{\lambda'}}} \frac{\text{Int}(\lambda' \lambda)}{E_{\lambda'} - E_\lambda} \right\}$$

ausdrücken.

Umgekehrt kann man mit den Bezeichnungen

$$\chi_{c\lambda'\lambda} = \mu_B^2 g_J^2 p_\lambda \cdot \frac{|\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2}{k_B T} \quad \text{für } E_{\lambda'} = E_\lambda$$

$$\text{und } \chi_{vv\lambda'\lambda} = \mu_B^2 g_J^2 2 p_\lambda \frac{|\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2}{E_{\lambda'} - E_\lambda} \quad \text{für } E_{\lambda'} \neq E_\lambda$$

für die einzelnen Curie-artigen Beiträge bzw. Van-Vleck-Beiträge der KF-Zustände bzw. KF-Übergänge zur Suszeptibilität das Streugesetz schreiben als

$$\frac{\alpha^2 \sigma}{\alpha \Omega \alpha(\hbar\omega)} = N \left(\frac{\mu_B^2}{2 m_e c^2} \right)^2 \frac{k_B}{k_\alpha} F^2(|\vec{x}|) \frac{1}{\mu_B^2} \quad (II.2.27)$$

$$\times \left\{ 2 \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_{\lambda'} = E_\lambda}} k_B T \chi_{c\lambda'\lambda} \delta(\hbar\omega) + \sum_{\substack{\lambda, \lambda' \\ E_{\lambda'} \neq E_\lambda}} (E_{\lambda'} - E_\lambda) \chi_{vv\lambda'\lambda} \delta(\hbar\omega + E_{\lambda'} - E_\lambda) \right\}$$

Diese Formel zeigt, daß man mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung im Prinzip die statische paramagnetische Suszeptibilität der SE^{3+} -Ionen mißt (die $E_{\lambda'} - E_\lambda$ sind aus den Spektren abzulesen), dabei aber in der Lage ist, die Curie-Terme von den Van-Vleck-Termen zu trennen und letztere darüber hinaus nochmals nach dem Niveauabstand aufzulösen und für Energiegewinn und -verlust der Neutronen zu beobachten.

II. 2.6. Summenregel für die Matrixelemente

Mißt man unter geeigneten Bedingungen, so daß man alle möglichen Übergänge zwischen den Zuständen des SE^{3+} -Ions und die Diagonalmatrixelemente $|\langle \Gamma_i | \hat{J}_z | \Gamma_i \rangle|^2$ gleichmäßig erfaßt, so muß der differentielle Streuquerschnitt in den des freien Ions übergehen. Die Bedingungen, die dabei erfüllt werden müssen, sind:

- 1.) Die Einfallensenergie der Neutronen muß groß sein gegen die Gesamtaufspaltung, damit man alle Übergänge ermöglicht und $F(|\vec{x}|)$ vom Energietransfer unabhängig wird.
- 2.) Die Temperatur muß so gewählt werden, daß alle Zustände gleich wahrscheinlich besetzt sind, d. h. es muß $k_B T$ groß gegen die Gesamtaufspaltung sein.
- 3.) Man interessiere sich nicht für die Energietransfers, betrachte also

$$\frac{\alpha \sigma}{\alpha \Omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^2 \sigma}{\alpha \Omega \alpha(\hbar\omega)} \alpha(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$$

Die Aussage, daß dieser Streuquerschnitt dann mit dem des freien Ions gleich werden muß, bedeutet letztlich nichts anderes als die von der Suszeptibilität her bekannte Tatsache, daß bei hohen Temperaturen das magnetische Moment des SE^{3+} -Ions im KF den Wert des freien Ions annimmt.

Die Integration über $d(\hbar\omega)$ in (II.2.15) liefert, wenn man noch berücksichtigt, daß bei hohen Temperaturen $p_\lambda = 1/(2J+1)$ gilt,

$$(II.2.28) \quad \frac{\alpha \sigma}{\alpha \Omega} = N \left(\frac{\mu_B^2 g_J^2}{2 m_e c^2} \right)^2 \frac{k_B}{k_\alpha} F^2(|\vec{x}|) \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda, \lambda'} |\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2$$

Für das freie Ion gilt entsprechend (II.2.16) für das Betragsquadrat des Erwartungswertes $|\langle \hat{J}_z \rangle_{frei}|^2$ der Komponente von $\hat{J}$ senkrecht zu $\vec{x}$

$$|\langle \hat{J}_z \rangle_{frei}|^2 = \frac{2}{3} \langle \hat{J}^2 \rangle_{frei} = \frac{2}{3} J(J+1)$$

und damit wird der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$(II.2.29) \quad \frac{\alpha \sigma}{\alpha \Omega_{frei}} = N \left(\frac{\mu_B^2 g_J^2}{2 m_e c^2} \right)^2 \frac{k_B}{k_\alpha} F^2(|\vec{x}|) \frac{2}{3} J(J+1)$$

Aus der Forderung der Gleichheit der Streuquerschnitte (II.2.24) und (II.2.25) folgt, daß

$$(II.2.30) \quad \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda, \lambda'} |\langle \lambda' | \hat{J}_L | \lambda \rangle|^2 = \frac{2}{3} J(J+1)$$

gelten muß, wobei λ und λ' über alle Eigenzustände des SE^{3+} -Ions laufen. Im Falle eines reinen KF läßt sich analog (II.2.22) zusammenfassen zu

$$(II.2.31) \quad \frac{1}{2J+1} \sum_{i,j} |\langle \Gamma_j | \hat{J}_L | \Gamma_i \rangle|^2 = \frac{2}{3} J(J+1)$$

Die Gleichungen (II.2.30) bzw. (II.2.31) stellen neben der Normierungsbedingung $|\langle \Gamma_j | \Gamma_i \rangle|^2 = 1$ eine zusätzliche Möglichkeit dar zu testen, ob die durch Diagonalisierung ermittelten Koeffizienten $\alpha_{\lambda m}$ in $|\lambda\rangle = \sum_{m=-J}^J \alpha_{\lambda m} |J, m\rangle$ richtig berechnet wurden.

II. 2.7. Linienbreiten

Treten zwischen den SE^{3+} -Ionen und ihrer Umgebung dissipative Wechselwirkungen auf, d. h. kann ein KF-Zustand zerfallen, indem das Ion Energie mit der Umgebung austauscht, so werden auf Grund der endlichen Lebensdauern die KF-Zustände keine scharfen Energien mehr haben. Demzufolge liegen die Energietransfers der Neutronen an das System nicht mehr in Form von δ -Funktionen bei bestimmten Energien, sondern gruppieren sich mit einer gewissen Breite und Wahrscheinlichkeitsverteilung um die ursprünglichen Werte. Will man den Einfluß dissipativer Wechselwirkungen auf die Neutronenstreuung beschreiben, so bedient man sich der "linear response"-Theorie, in deren Sprechweise man das Streugesetz durch eine verallgemeinerte Suszeptibilität ausdrückt.

In der Dipolnäherung (siehe Kap. II.2.3.) hängt die benötigte Suszeptibilität eng mit der paramagnetischen wellenzahl- und frequenzabhängigen Suszeptibilität zusammen. Es gilt (M. L., Kap. 8.3)

$$(II.2.32) \quad \frac{\alpha^2 \sigma}{\alpha \Omega \alpha(\hbar \omega)} = N \left(\frac{\gamma e^2 g_J}{2 m_e c^2} \right)^2 F^2(|\vec{x}|) \frac{k_e}{k_a} \frac{1}{\mu_B^2 \pi} \times \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{x}_\alpha \tilde{x}_\beta) \operatorname{Im} x^{\alpha\beta}(\vec{x}, \omega, T)$$

α und β bezeichnen die kartesischen Komponenten und $x^{\alpha\beta}$ sind die Tensorkomponenten der Suszeptibilität. Durch die Summation über die Komponenten mit der Wichtung $(\delta_{\alpha\beta} - \tilde{x}_\alpha \tilde{x}_\beta)$ wird der Anteil $\hat{M}_L$ der Magnetisierungsdichte (siehe Kap. II.2.3) herausprojiziert. Der der Formel (II.2.26) entsprechende Zusammenhang mit der statischen paramagnetischen Suszeptibilität wird in dieser allgemeinen Form durch

$$(II.2.33) \quad N \left(\frac{\gamma e^2}{2 m_e c^2} \right)^2 F^2(|\vec{x}|) \frac{1}{\mu_B^2} \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{x}_\alpha \tilde{x}_\beta) x^{\alpha\beta}(\vec{x}, 0, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k_a}{k_e} \frac{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}}{\hbar \omega} \left(\frac{\alpha^2 \sigma}{\alpha \Omega \alpha(\hbar \omega)} \right) d(\hbar \omega)$$

hergestellt (M. L., Kap. 8.3).

Ist die Suszeptibilität wie in den hier behandelten Systemen mit SE^{3+} -Ionen in kubischer Umgebung isotrop, so hat der Suszeptibilitätstensor nur untereinander identische Diagonalelemente und man kann die skalare Suszeptibilität $x(\vec{x}, \omega, T)$ einführen durch

$$x^{\alpha\beta}(\vec{x}, \omega, T) = x(\vec{x}, \omega, T) \delta_{\alpha\beta}$$

Damit wird

$$\sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha\beta} - \tilde{x}_\alpha \tilde{x}_\beta) \operatorname{Im} x^{\alpha\beta}(\vec{x}, \omega, T) = 2 \operatorname{Im} x(\vec{x}, \omega, T)$$

Um das Streugesetz unter dem Einfluß einer dissipativen Wechselwirkung der Streuer mit ihrer Umgebung zu bestimmen, muß man also die paramagnetische Suszeptibilität $\chi(\vec{x}, \omega, T)$ unter Berücksichtigung der Wechselwirkung berechnen. Führt letztere dazu, daß die Zustände des Systems nach Maßgabe einer zeitabhängigen Relaxationsfunktion $R_\lambda(t)$ "zerfallen", so gilt

$$\text{Im } \chi(\vec{x}, \omega, T) = \pi \hbar \omega \text{Re } \chi(\vec{x}, 0, T) S(\vec{x}, \omega)$$

$S(\vec{x}, \omega)$ ist die Spektralfunktion, die die Verteilung der Übergangsenergien angibt. Ihre Fläche ist auf 1 normiert und ihre funktionelle Abhängigkeit von der Energie wird durch den Realteil der Fouriertransformierten der Relaxationsfunktion bestimmt (M. L., Kap. 8.3 und Anhang B). Damit wird das Streugesetz

$$(II.2.34) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = N \left(\frac{g \mu_B}{2 m_0 c^2} \right)^2 F^2(|\vec{x}|) \frac{k_B}{\hbar a} \frac{1}{\mu_B^2} \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}} 2 \text{Re } \chi(\vec{x}, 0, T) S(\vec{x}, \omega)$$

Mit dem Ansatz eines exponentiellen "Zerfalls" der Zustände λ , d. h. $R_\lambda(t) = e^{-\gamma t}$, durch Übergänge in andere Zustände λ' liefert jeder solcher Übergang $\lambda \rightarrow \lambda'$ einen Beitrag zur Suszeptibilität, dessen Spektralfunktion eine bei $\Delta_{\lambda\lambda'} = E_{\lambda'} - E_\lambda$ zentrierte Lorentzfunktion $\frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{\lambda\lambda'}}{(\hbar\omega - \Delta_{\lambda\lambda'})^2 + \gamma_{\lambda\lambda'}^2}$ ist, da dies der Realteil der Fouriertransformierten eines Exponentialgesetzes ist.

Die Bestimmung der genauen Form von $\chi(\vec{x}, \omega, T)$ und $F(\vec{x}, \omega)$ ist ein aktuelles Thema der theoretischen Physik. Es wurden vor kurzem die Wechselwirkungen mit Phononen (Becker u. Fulde, 1976) und mit den Leitungselektronen (Becker, Keller u. Fulde, 1978) untersucht, wobei letztere in Metallen überwiegt. Es soll deshalb auch nur darauf eingegangen werden. Becker, Keller und Fulde (1978) haben gezeigt, daß für eine Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit dem Spin $\vec{\sigma}$ der Leitungselektronen von der Form

$$(II.2.35) \quad \hat{H}_{4f-L.E.} = -J_{ex} \vec{\sigma} \cdot \vec{J}$$

für das Einzelionenproblem die Suszeptibilität sich aus Beiträgen der Form

$$(II.2.36) \quad \text{Im } \chi_{\mu\nu}(\hbar\omega) = \frac{\hbar \omega}{k_B T} P_{\mu\nu} \frac{\gamma_{\mu\nu}^2}{(\hbar\omega - \Delta_{\mu\nu})^2 + \gamma_{\mu\nu}^2}$$

zusammensetzt, wobei sowohl in die $P_{\mu\nu}$ als auch in $\Delta_{\mu\nu}$ und $\gamma_{\mu\nu}$ auf komplexe Weise die Matrixelemente $|\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2$ zwischen den KF-Zuständen λ und λ' eingehen. Es können sowohl Intensitäts- als auch Schwerpunktsverschiebungen der Linien auftreten, wenn die $\gamma_{\mu\nu}$ so groß werden, daß die Linien zu verschiedenen Energieüberträgen überlappen.

Für den Fall, daß die Linien separiert sind, erhält man jedoch die Beiträge

$$\text{Im } \chi_{\lambda'\lambda}(\hbar\omega) = \hbar \omega \frac{P_\lambda - P_{\lambda'}}{E_{\lambda'} - E_\lambda} |\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2 \frac{\gamma_{\lambda'\lambda}^2}{(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})^2 + \gamma_{\lambda'\lambda}^2}$$

Klammert man die Besetzungswahrscheinlichkeit des energetisch niedriger gelegenen Zustandes $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}$ aus, so erhält man

$$\text{Im } \chi_{\lambda'\lambda}(\hbar\omega) = \hbar \omega P_{\lambda' \rightarrow \lambda} \frac{1 - e^{-\Delta_{\lambda'\lambda}/k_B T}}{\Delta_{\lambda'\lambda}} |\langle \lambda' | \hat{J}_z | \lambda \rangle|^2 \frac{\gamma_{\lambda'\lambda}}{(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})^2 + \gamma_{\lambda'\lambda}^2}$$

$$\text{mit } \Delta_{\lambda'\lambda} = |E_{\lambda'} - E_\lambda|$$

Diese Form gilt mit dem Grenzübergang $\Delta_{\lambda'\lambda} \rightarrow 0$ auch für elastische Prozesse. Man erhält dann

$$p_{\lambda'\lambda} = p_{\lambda} \quad , \quad \frac{1 - e^{-\Delta_{\lambda'\lambda}/k_B T}}{\Delta_{\lambda'\lambda}} \longrightarrow \frac{1}{k_B T} \quad \text{und somit}$$

$$\text{Im } \chi_{\lambda'\lambda}^{\text{elast.}} = \hbar \omega p_{\lambda} \frac{|\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2}{k_B T} \frac{\gamma_{\lambda'\lambda}}{(\hbar \omega)^2 + \gamma_{\lambda'\lambda}^2}$$

Das Streugesetz wird damit

$$(II.2.37) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d(\hbar \omega)} = N \left(\frac{V e^2 g_{\lambda}}{2 m_e c^2} \right)^2 F^2(|\vec{x}|) \frac{k_e}{k_a} \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega/k_B T}} \\ \times 2 \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda \lambda'} \frac{1 - e^{-\Delta_{\lambda \lambda'}/k_B T}}{\Delta_{\lambda \lambda'}} |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2 \frac{\gamma_{\lambda \lambda'}}{(\hbar \omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})^2 + \gamma_{\lambda \lambda'}^2}$$

Die Linienbreiten $\gamma_{\lambda \lambda'}$ werden für elastische Streuung in Übereinstimmung mit dem Korringa-Gesetz proportional zur Temperatur gefunden (Becker, Keller u. Fulde, 1978)

$$\gamma_{\lambda \lambda'} = 4\pi [J_{ex} N(0)] g^2 T,$$

wobei g der relative spektroskopische g -Faktor des λ' und λ enthaltenden Γ_i , $N(0)$ die Zustandsdichte an der Fermikante ist. Für die inelastischen Linien wird der Zusammenhang zwischen Breite und Temperatur wesentlich komplexer und hängt von allen Matrixelementen zu Zuständen ab, die mittels $\hat{j}_z$ sowohl an λ als auch an λ' ankoppeln (Störungsrechnung 2. Ordnung) (Becker, Keller und Fulde, 1978). Bei Temperaturen, die groß sind gegen die Aufspaltung, nähert sich die Abhängigkeit aber auch hier wieder einer Proportionalität zur Temperatur.

Es sei darauf hingewiesen, daß (II.2.37) die aus thermodynamischen Gründen geforderte Bedingung des detaillierten Gleichgewichts

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d(\hbar \omega)} (\hbar \omega = -E) = e^{-E/k_B T} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d(\hbar \omega)} (\hbar \omega = E)$$

dadurch erfüllt, daß das Verhältnis der Faktoren $\hbar \omega / (1 - e^{-\hbar \omega/k_B T})$ bei $\hbar \omega = -E$ und $\hbar \omega = E$ zueinander $e^{-E/k_B T}$ ist. Weiter sei bemerkt, daß, wenn die Lorentzfunktionen durch δ -Funktionen ersetzt werden (Linienbreiten $\rightarrow 0$), (II.2.37) identisch in (II.2.15) übergeht, indem sich für $\hbar \omega = \Delta_{\lambda \lambda'}$ die Faktoren $\hbar \omega / (1 - e^{-\hbar \omega/k_B T})$ und $(1 - e^{-\Delta_{\lambda \lambda'}/k_B T}) / \Delta_{\lambda \lambda'}$ gegenseitig aufheben und $p_{\lambda \lambda'} = p_{\lambda}$ wird, wo hingegen für $\hbar \omega = -\Delta_{\lambda \lambda'}$ gilt $\frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\hbar \omega/k_B T}} \cdot \frac{1 - e^{-\Delta_{\lambda \lambda'}/k_B T}}{\Delta_{\lambda \lambda'}} = e^{-\Delta_{\lambda \lambda'}/k_B T}$. Das an $p_{\lambda \lambda'}$

heranmultipliziert liefert $p_{\lambda \lambda'}$, was wieder p_{λ} ist. Mit der in (II.2.37) enthaltenen Annahme der Isotropie gilt (II.2.22) und damit ist dann die Identität von (II.2.15) und (II.2.37) in diesem Grenzfall hergestellt.

Rühren die Linienbreiten nicht von dissipativen Mechanismen her, sondern von statistischen Effekten, wie z. B. Kristallverzerrungen durch Baufehler, so erwartet man für die Linienform eine Gauß'sche Normalverteilung. Man erhält dann das Streugesetz aus (II.2.15), indem man anstelle der δ -Funktionen auf 1 normierte Gaußverteilungen mit dem Schwerpunkt bei $E_{\lambda'} - E_{\lambda}$ und dem Breitenparameter γ einsetzt.

$$(II.2.30) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d(\hbar \omega)} = N \left(\frac{V e^2 g_{\lambda}}{2 m_e c^2} \right)^2 \frac{k_e}{k_a} F^2(|\vec{x}|) \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | \hat{j}_z | \lambda \rangle|^2 \frac{1}{\gamma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\hbar \omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'})^2}{2\gamma^2}}$$

Neben der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen stellt auch die magnetische Wechselwirkung der Ionen untereinander einen Dissipationsmechanismus zur Verfügung. Die Relaxation der Zustände erfolgt umso schneller, je stärker diese Wechselwirkung ist, und dementsprechend breiter wird die Spektralfunktion $S(\vec{x}, \omega)$ in (II.2.34). Für die paramagnetische Streuung an Ionen, für die KF-Aufspaltungen keine Rolle spielen und die untereinander durch einen Austauschterm der Form $\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$ gekoppelt sind, leitete de Gennes (1958) (siehe auch Übersichtsartikel von Jacrot und Riste 1965) das Streugesetz bei hohen Temperaturen her. Er zeigte, daß man "quasielastische" Streuung erhält, die sich um den Energieübertrag $\hbar\omega = 0$ gruppiert mit einer Breite, die der Austauschenergie des Einzelions mit seinen Nachbarn proportional ist. Die Linienform ist für große $|\vec{x}|$ ($|\vec{x}| \gg \frac{\pi}{a}$, a = Abstand zum Nachbarn) eine Gaußkurve, für kleine $|\vec{x}|$ ($|\vec{x}| \ll \frac{\pi}{a}$) erhält man eine Lorentzfunktion.

III. Experimenteller Teil

III. 1.1. Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme der Zusammensetzung $SE M_3$ ($SE = Pr, Ho, Er$; $M = In, Tl, Pb$ und $PrSn_3$) sind intermetallische Verbindungen. In den meisten Fällen handelt es sich um kongruente Phasen (Hansen 1958, Elliott 1965, Shunk 1969), so daß die Entstehung der Verbindung aus der stöchiometrischen Schmelze unproblematisch ist. Eine Ausnahme stellt das System $HoPb_3$ dar, das sich peritektisch bildet (Lethuillier 1972). Wegen der geringen Streulängen für Neutronen sind Probenmassen zwischen 40 g und 60 g wünschenswert. Die Schmelztemperaturen der Verbindungen liegen im Bereich $1000 - 1300^\circ C$. Auf Grund der hohen Dampfdrücke der SE und besonders der Konstituenten in diesem Temperaturbereich, und da die Reaktion exotherm verläuft, sind geschlossene Tiegel erforderlich, um Stöchiometrieänderungen zu vermeiden. Es wurden zwei Arten von Tiegeln verwandt:

- 1.) Aus hochschmelzendem Stahl wurde eine Form aus Boden und Deckel gedreht (siehe Abb. III.1). Die Mulde des Bodens wurde mit einem tiefgezogenen Tantalblech von 0,2 mm Stärke ausgekleidet, dessen Rand etwas über den Wulst der Bodenform waagrecht überstand. Darauf wurde ein ebenes Stück Tantalblech gleichen Durchmessers aufgelegt. Beim Aufpressen des Deckels bogen sich dann die Ränder der Tantalbleche gemeinsam über den Bodenwulst und ergaben so eine geschlossene Form. Das Zupressen der Formen geschah nach der Einwaage stöchiometrischer Anteile der Verbindungspartner unter Argonatmosphäre. Anschließend wurden Deckel und Boden mit einer Argon-Schutzgas-Schweißanlage an den Schweißrändern zugeschweißt. Die geschlossenen Formen konnten bis zu $1300^\circ C$ aufgeheizt werden. Durch Bewegen der Formen wurde die Durchmischung der Schmelzen beschleunigt. Die Abkühlung der Tiegel an Luft dauerte etwa 2 Stunden.
- 2.) Aus einem Molybdänstab von 20 - 25 mm $\varnothing$ wurden Tiegel der in Abb. III.2 dargestellten Form durch Ausbohren hergestellt. Nach dem Einfüllen von stöchiometrischen Mengen der Ausgangsmaterialien wurden diese Formen ebenfalls mit einer Argon-Schutzgas-Schweißanlage am Schweißrand zugeschweißt, während durch den Stutzen am Boden die Probe mit einem langsamen Argonstrom gespült wurde. Danach wurde der Stutzen sofort mit einem kleinen Molybdänstift geschlossen und ebenfalls verschweißt. Das Durchmischen der Probe während des Schmelzens wurde durch abwechselndes Drehen der Form um ihre Längsachse in beide Richtungen gefördert. Da die auf diese Weise erzielte Homogenität der Probe nicht zufriedenstellend war, erfolgte eine weitere Homogenisierung durch Levitationsschmelzen im Kaltschmelztiegel unter 20 atm Argon-Schutzgas an der Hochfrequenzanlage unseres Kristallabors.

Das peritektische System $HoPb_3$ mußte darüber hinaus noch getempert werden, damit sich die gewünschte Verbindung bildete. Es wurden die von Lethuillier (1972) genannten Bedingungen von $750 \pm 10^\circ C$ während 10 Tagen eingehalten. Die $ErPb_3$ -Probe wurde, da sie zunächst im Diffraktionsexperiment deutliche Pb-Ausscheidungen zeigte, dem gleichen Verfahren unterzogen.

III. 1.2. Diffraktion

Um die Qualität der Proben zu kontrollieren, wurde ihre Struktur mit Hilfe von Neutronendiffraktionsexperimenten überprüft. Diese haben gegenüber der Röntgenstrukturanalyse den Vorteil, eine Aussage über die gesamte Probe zu liefern, und nicht nur über die Oberfläche, die wegen der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen deren Beugungsbild

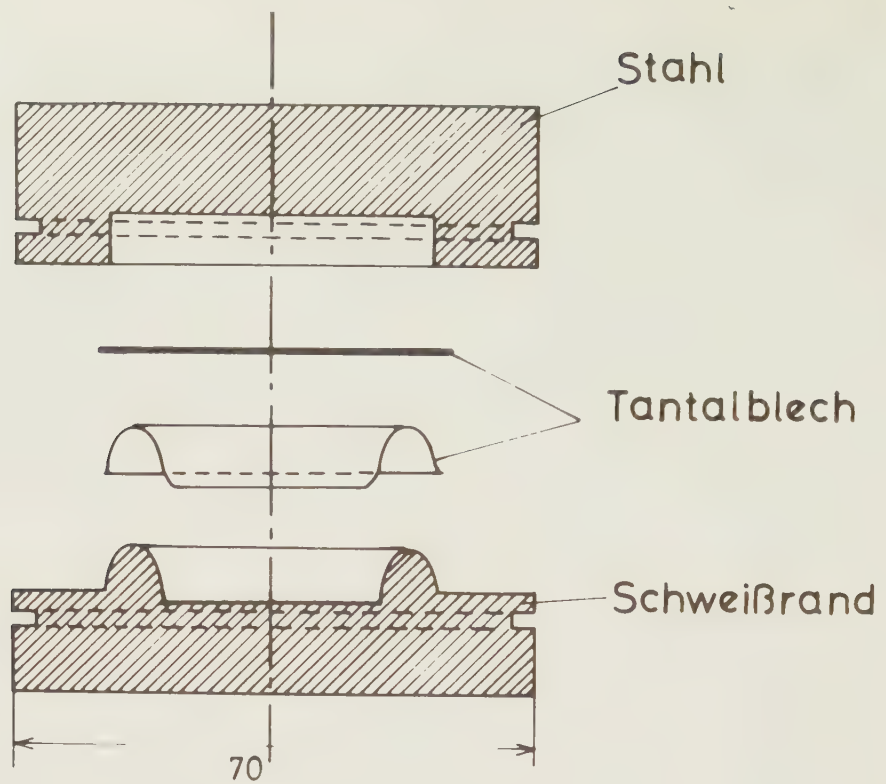


Abb. III.1 Stahl - Tiegel

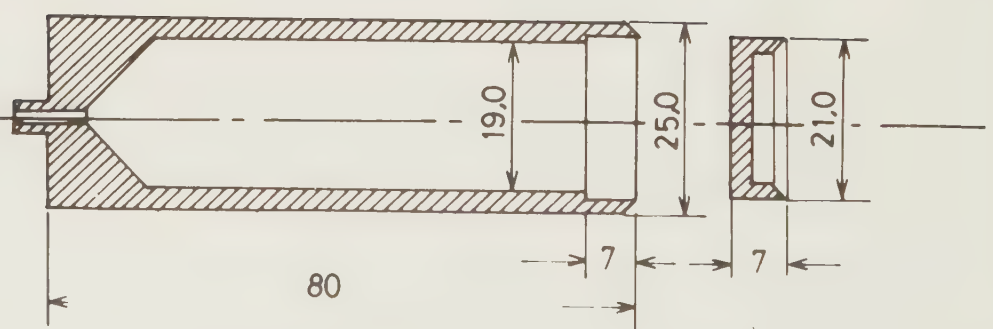


Abb. III.2 Molybdän - Tiegel

bestimmt. Die Strukturuntersuchungen wurden größtenteils am Reaktor FR 2 der Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe am Instrument MAG 2 zusammen mit Herrn Dr. von Blankenhagen durchgeführt.

Die untersuchten Systeme kristallisieren ausnahmslos in der Cu_3Au -Struktur (Hansen 1958, Elliott 1965, Shunk 1969). Diese besitzt ein primitiv kubisches Gitter mit einer Basis aus vier Atomen. Man unterscheidet die geordnete und ungeordnete Phase. In der geordneten Phase sind die Atomorte im Einheitswürfel, ausgedrückt in Einheiten dessen Kantenlänge a (= Gitterkonstante)

$$\text{SE: } (0, 0, 0)$$

$$\text{M: } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

(Wyckhoff). Diese Einheitszelle ist in Abb. III.3 dargestellt. In der ungeordneten Phase sind die beiden Verbindungspartner über die gleichen Plätze statistisch verteilt. Um ein kubisches Kristallfeld am Ort der SE zu realisieren, ist es erforderlich, daß die Systeme in der geordneten Phase vorliegen.

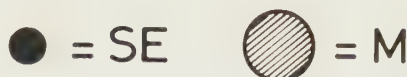
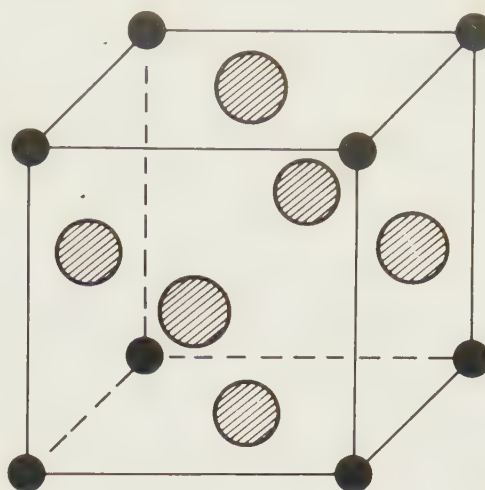


Abb. III.3 Cu_3Au -Struktur

Die Strukturfaktoren $s^2(hkl)$ der Braggreflexe (hkl) sind dann mit den Streulängen b_{SE} für die SE und b_{M} für den Konstituenten (M. L. Kap. 3)

in der geordneten Phase:

$$\begin{aligned} s^2(hkl) &= (b_{\text{SE}} + 3 b_{\text{M}})^2 && \left. \begin{array}{l} \text{wenn } h, k, l \text{ alle gerade} \\ \text{oder alle ungerade} \end{array} \right\} \text{"Summenreflexe"} \\ s^2(hkl) &= (b_{\text{SE}} - b_{\text{M}})^2 && \text{sonst} \quad \text{"Differenzreflexe"} \end{aligned}$$

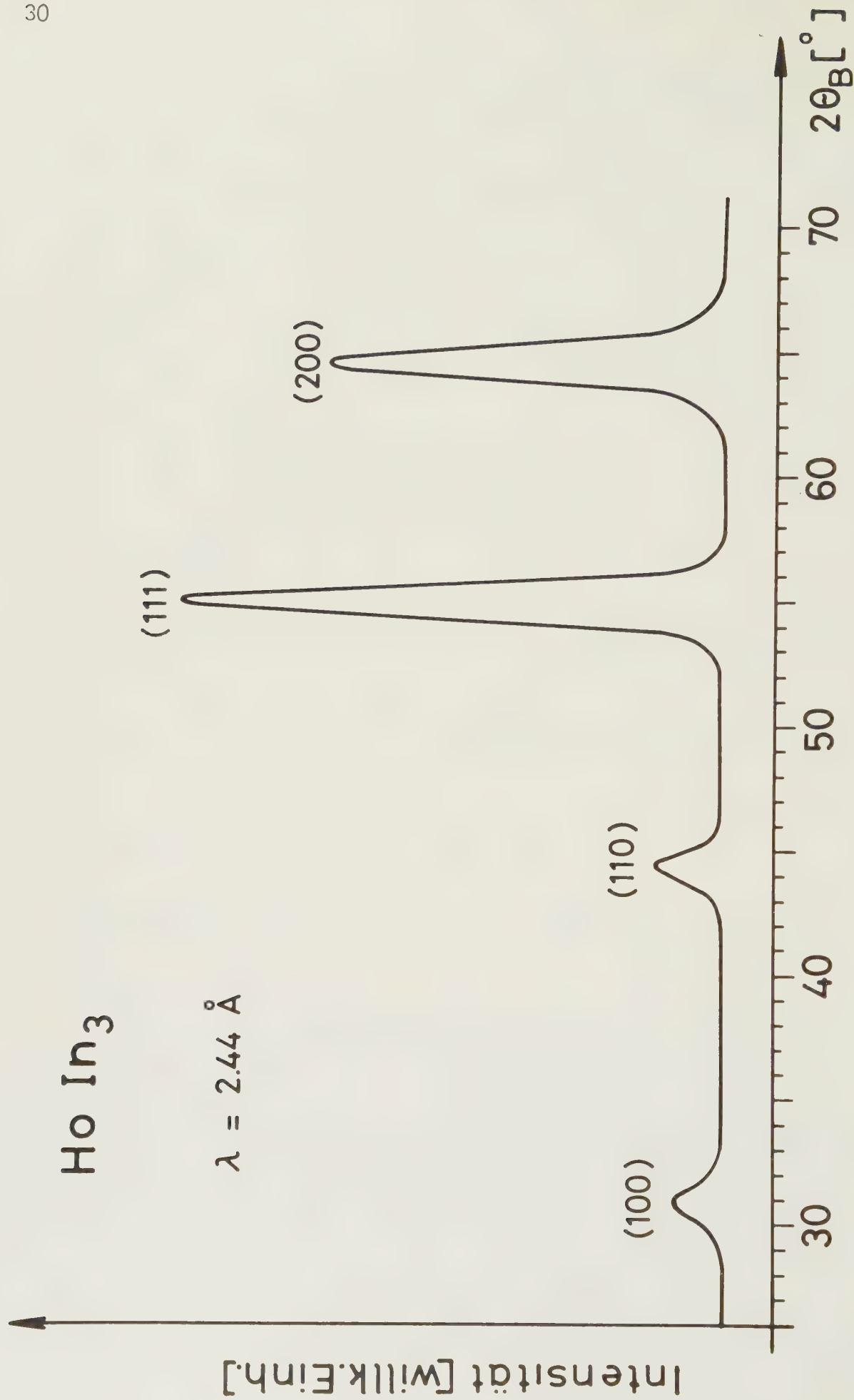
in der ungeordneten Phase:

$$\begin{aligned} s^2(hkl) &= (4\bar{b})^2 && \left. \begin{array}{l} \text{wenn } h, k, l \text{ alle gerade} \\ \text{oder alle ungerade} \end{array} \right\} \text{"Summenreflexe"} \\ s^2(hkl) &= 0 && \text{sonst} \quad \text{"Differenzreflexe"} \end{aligned}$$

$\bar{b}$ ist die über beide Atomsorten gemittelte Streulänge. Wie man sieht, entspricht das Beugungsbild der ungeordneten Phase dem eines fcc-Gitters. Prinzipiell ist es also möglich zu unterscheiden, ob die Proben in der geordneten oder der ungeordneten Phase vorliegen. Das Intensitätsverhältnis zweier Debye-Scherrer-Ringe (hkl) und $(h'k'l')$ bei der Streuung monoenergetischer Neutronen an einem Polykristall mit plattenförmiger Geometrie ist (Bacon 1962)

$$\frac{I(hkl)}{I(h'k'l')} = \frac{s^2(hkl) m(hkl) \sin^2 \Theta(h'k'l') e^{-\mu d \sec \Theta(hkl)}}{s^2(h'k'l') m(h'k'l') \sin^2 \Theta(hkl) e^{-\mu d \sec \Theta(h'k'l')}} ,$$

wo $m(hkl)$ die Multiplizität des Reflexes bezeichnet, $\Theta(hkl)$ den Streuwinkel, d. h.

Abb. III.4 Diffractionsbild HoIn₃

den doppelten Braggwinkel, μ den Absorptionsquerschnitt der Probe und d ihre Dicke. Der Debye-Waller-Faktor wird hier vernachlässigt, da alle Messungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden.

Bezieht man nun bei den untersuchten Systemen die Intensitäten der "Differenzreflexe" auf den stärksten "Summenreflex", den (111)-Reflex, so erhält man selbst für den stärksten (110)-Reflex (Multiplizität 12) wegen der vergleichbaren Größe von b_{SE} und b_M meist weniger als 1 % der (111)-Intensität. Lediglich für $HoIn_3$ und $ErIn_3$ erwartet man mehr als 9 % bzw. 8 % der (111)-Intensität.

Bei den hier ausgeführten Diffraktionsmessungen konnten die "Differenzreflexe" nicht nachgewiesen werden, wenn sie nicht deutlich über 1 % des (111)-Reflexes lagen. In den Systemen $HoIn_3$ und $ErIn_3$ traten sie aber im richtigen Intensitätsverhältnis auf. Abb. III.4 zeigt als Beispiel das Diffraktionsbild von $HoIn_3$. Da die Herstellungsprozeduren aller Proben prinzipiell gleich waren und die Phasendiagramme der binären Systeme SE - M einander sehr ähnlich sind, kann man annehmen, daß auch die anderen Proben in der geordneten Phase vorlagen. Die Literaturwerte der Gitterkonstante konnten wir gut reproduzieren.

Mit Ausnahme von $PrIn_3$, $PrTl_3$ und $PrPb_3$ zeigen alle Systeme bei tiefen Temperaturen magnetische Ordnung. Die SE In_3 - und SE Pb_3 -Systeme sowie $PrSn_3$ ordnen dabei antiferromagnetisch. Dadurch treten unterhalb der Ordnungstemperatur noch magnetische Reflexe mit halbzahligen Indizes auf. Diese Reflexe wurden benutzt, um die noch unbekannten Ordnungstemperaturen festzulegen. Bei $HoTl_3$ wurde unterhalb 15 K ein deutlicher Reflex beobachtet, der einer Indizierung $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$ entspricht. Die magnetische Struktur dieses Systems ist also offenbar komplexer als die der anderen Systeme. Zur genaueren Klärung reichten die gewonnenen Informationen jedoch nicht aus und eine weitergehende Untersuchung war nicht Ziel dieser Arbeit. Für $ErPb_3$ wurde bis 4 K keine Ordnung festgestellt.

Tabelle III.1 zeigt die wichtigsten Daten der untersuchten Proben. (Seite 36)

III. 2. Das Spektrometer

Die Geschwindigkeit thermischer Neutronen liegt im Bereich zwischen 1000 m/sec und 3000 m/sec. Man kann daher die Energie der Neutronen außer durch Braggreflektion an einem Analysatorkristall auch durch die Messung der Flugzeiten analysieren, die bei Flugwegen von einem bis zu mehreren Metern in den Bereich von msec kommt, wobei mit elektronischen Mitteln eine Zeitauflösung im Bereich von μ sec nicht problematisch ist.

III. 2.1. Der Aufbau und die Arbeitsweise eines Flugzeitspektrometers

Da die meisten Messungen im Rahmen dieser Arbeit am Instrument IN7 im Institut Max von Laue - Paul Langevin (ILL) in Grenoble ausgeführt wurden, soll dieses Instrument als Beispiel zur Erläuterung dienen. Die Instrumente IN4 (ILL) sowie MAG1 und MAG2 am Reaktor FR2 der Gesellschaft für Kernforschung (GfK) Karlsruhe unterschieden sich nicht in ihrer prinzipiellen Arbeitsweise, sondern nur in ihren Abmessungen, den möglichen Einfallsenergien und, daraus resultierend, im Auflösungsvermögen.

Abb. III.5 zeigt den Aufbau des Instrumentes IN7. Der Strahl thermischer Neutronen aus dem Reaktorcore besitzt eine Geschwindigkeitsverteilung, die annähernd einer Maxwell-Verteilung für $T = 400$ K folgt. Aus diesem "weißen" Strahl werden mittels zweier Monochromatorkristalle aus pyrolytischem Graphit mit Hilfe des (002)-Bragg-

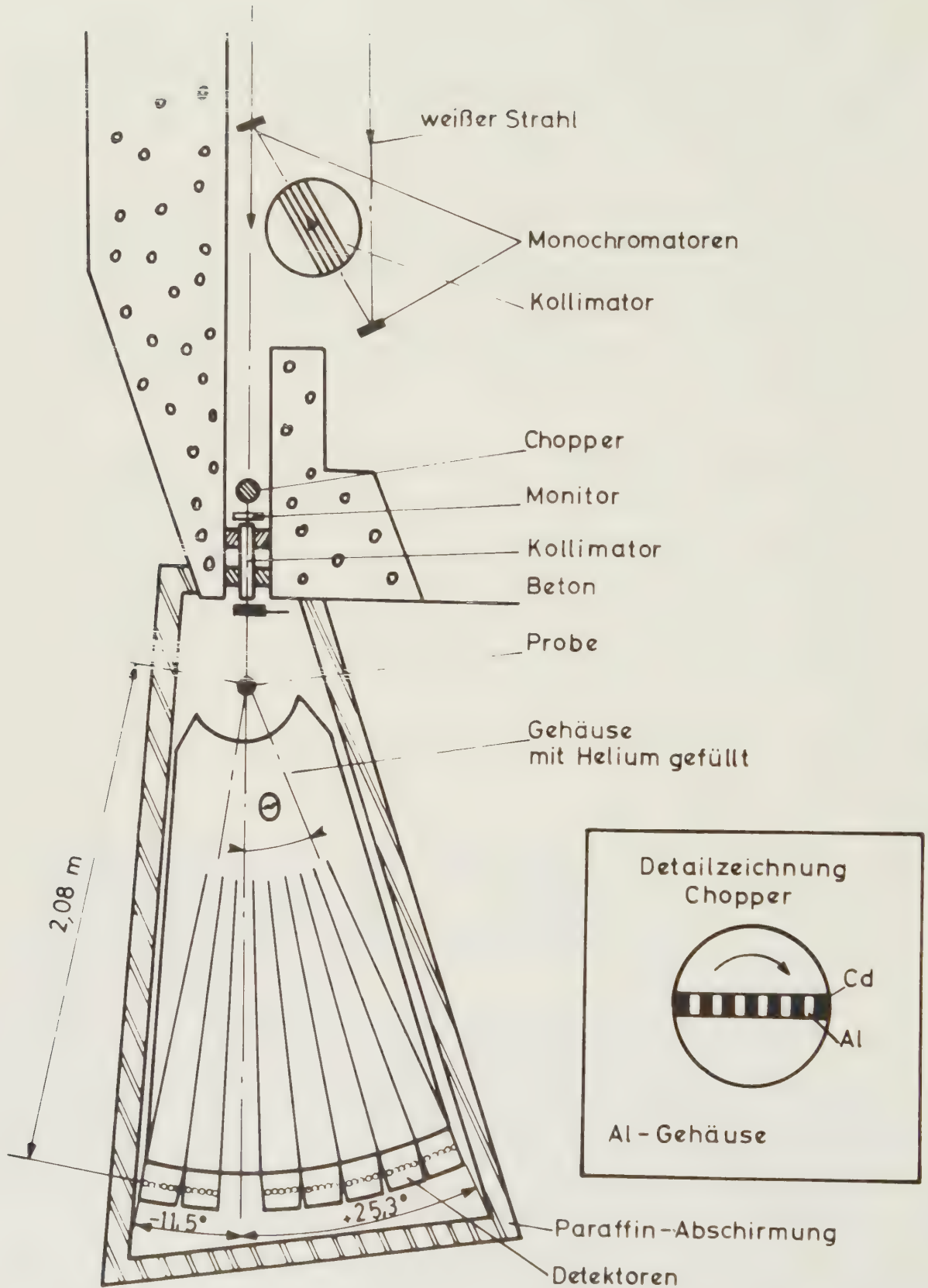


Abb. III. 5 Das Flugzeit-Spektrometer

reflexes monoenergetische Neutronen ausgewählt. Da im thermischen Spektrum der Neutronen zu jedem Braggwinkel mehrere Wellenlängen liegen, die die Braggbedingung erfüllen und jeweils ganzzahlige Bruchteile der größten Wellenlänge sind ($\lambda = \frac{a}{n} \sin \theta_B$), erhält man stets mehrere Neutronenenergien am Ausgang des Monochromators. Die niedrigste von ihnen sei im folgenden stets als E_1 oder "erste Ordnung" bezeichnet. Alle höheren Energien gehen, weil $E \sim \lambda^{-2}$ ist, aus dieser durch Multiplikation mit den Quadratzahlen hervor und werden als "höhere Ordnungen" bzw. $E_2, E_3, \dots$ usw. bezeichnet.

Nach dem Monochromator passiert der Neutronenstrahl den Chopper, der so konstruiert ist (siehe Detailzeichnung in Abb. III.5), daß er bei jeder halben Umdrehung nur einen kurzen Neutronenpuls durchläßt. Die Neutronen der verschiedenen Ordnungen trennen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten von hier an. Im nachfolgenden Monitor wird ein Bruchteil der Neutronen absorbiert und registriert, um ein Maß für die Gesamtzahl der während der Dauer eines Experimentes auf die Probe fallenden Neutronen zu erhalten. Die beiden Kollimatoren dienen der Verringerung der Divergenz und damit der Verbesserung des Auflösungsvermögens, auf das in Abschnitt III.2.2. näher eingegangen werden soll. Die Neutronen fallen sodann auf die Probe, wo sie nach Maßgabe deren Wirkungsquerschnitts gestreut werden. Die Probe ist in einem Verdampferkryostaten montiert, der das Einstellen von Temperaturen zwischen 2 K und Zimmertemperatur erlaubt. Das Instrument ist erstlinig zur Untersuchung magnetischer Streuung ausgelegt, die auf Grund des magnetischen Formfaktors vorwiegend unter kleinen Streuwinkeln erfolgt. Deshalb sind alle Detektoren unter kleinen Winkeln zur Geradeausrichtung angebracht. Der Raum zwischen den Detektoren und dem Kryostaten ist von einem Aluminiumgehäuse ausgefüllt, das Kollimationsbleche aus dem stark absorbierenden Metall Cadmium enthält, die den "Blickwinkel" der einzelnen Detektoren eng begrenzt auf die Probe richten, um nach Möglichkeit auszuschließen, daß am Kryostaten gestreute Neutronen die Detektoren erreichen. Das Gehäuse wird außerdem ständig mit ^4He -Gas gespült. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß es Neutronen nicht absorbiert, einen zehnmal kleineren totalen Streuquerschnitt besitzt als z. B. Stickstoff und außerdem als einatomiges Gas keinen Formfaktor besitzt wie die zweiatomigen Moleküle von Stickstoff und Sauerstoff, die deshalb vorwiegend in Vorwärtsrichtung streuen und unter kleinen Winkeln einen besonders hohen Untergrund erzeugen. Die Detektoren sind mit einem ^3He - ^4He -Gemisch gefüllte Zählrohre aus Aluminium, in denen das Neutron mit dem Kern des ^3He eine Reaktion einzugehen vermag, in der ein Proton frei wird, das, durch eine angelegte Hochspannung beschleunigt, zur Ionisation des Gases führt, die als Stromstoß nachgewiesen wird.

Die elektronische Registriereinheit besteht im wesentlichen aus einem Vielkanalanalysator, der die nachgewiesenen Neutronen nach Maßgabe ihres Ankunftszeitpunktes bestimmten Zeitkanälen zuordnet. Als Zeitbasis dient die Periodendauer τ eines quarzgesteuerten Oszillators. Die Breite eines Zeitkanales kann als beliebiges ganzzahliges Vielfaches von τ gewählt werden. Außerdem ist die Zahl der Kanäle im Spektrum bis zu maximal 508 frei wählbar. Nach dem Durchlauf aller Zeitkanäle eines Spektrums beginnt sofort ein neuer, so daß sich das Spektrum zyklisch schließt. Da der Chopper pro Umdrehung zwei Neutronenpulse erzeugt, muß er so synchronisiert werden, daß er während zweimaligen Durchlaufens des Spektrums eine Umdrehung macht. Dazu wird dem Vielkanaler ein entsprechendes Sinussignal entnommen, das verstärkt direkt dem Antrieb des Choppers dient. Man kann hierbei noch eine Phasenverschiebung einführen, mit deren Hilfe man vermeidet, daß das sich zyklisch schließende Spektrum an einer ungünstigen Stelle "aufgeschnitten" wird. Die Daten zweier Durchläufe des Spektrums werden im Vielkanaler gespeichert und, nachdem die Choppersynchronisation mit Hilfe eines vom Chopper erzeugten Triggersignales kontrolliert wurde, in einem Nova-Prozeßrechner akkumuliert. Hier stehen somit zu jedem beliebigen Zeitpunkt während der Messung die bis dahin erzielten Kanalinhalte bereit. Es wird für jeden Detektor ein eigenes Spektrum gespeichert, gleichzeitig können aber auch beliebig auswählbare Detektoren aufsummiert und die Summe ebenfalls gespeichert werden. Die

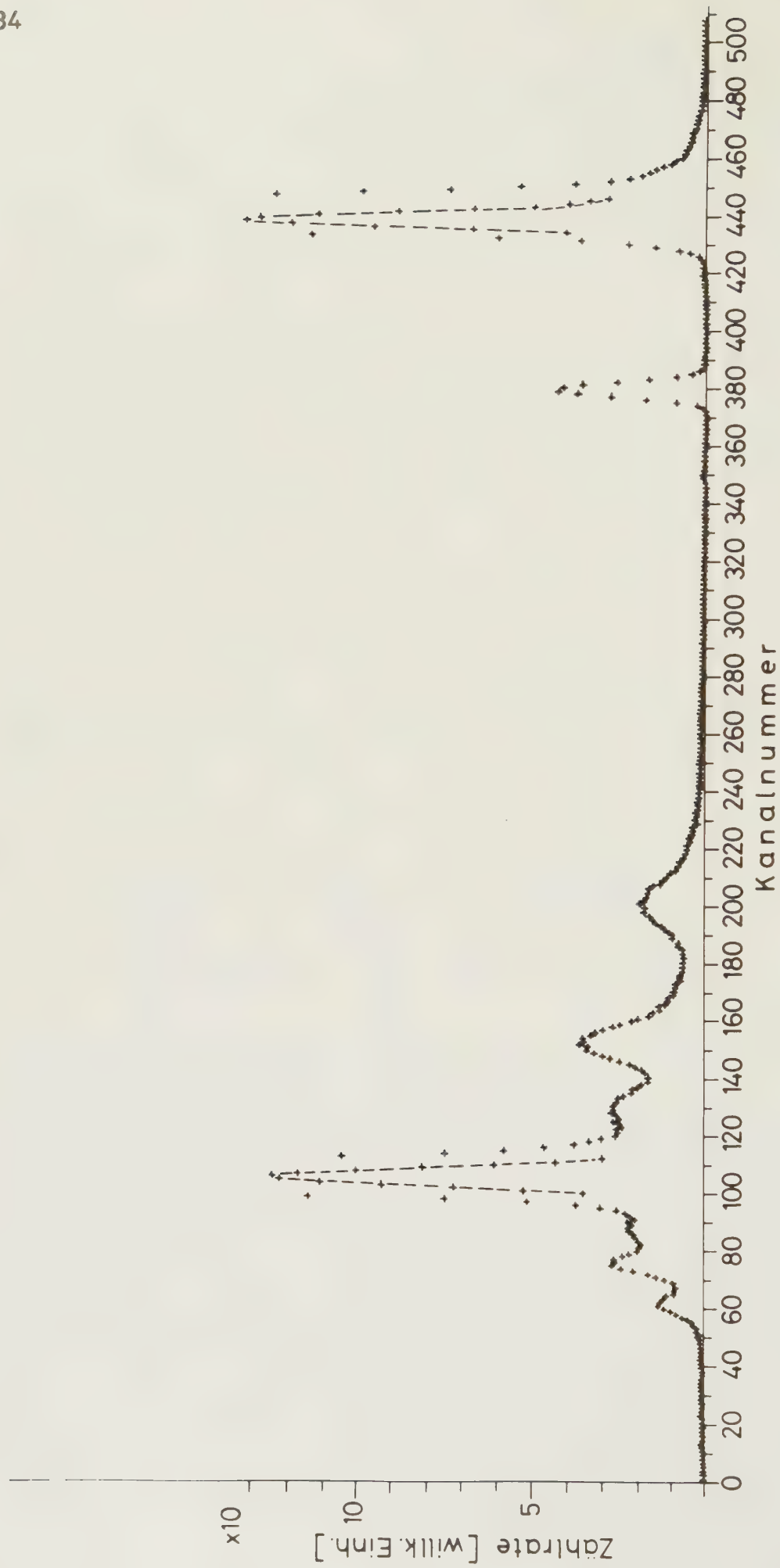


Abb. III. 6 Beispiel eines Flugzeitspektrums (ErPb_3 , 35 K, $E_1 = 14,55 \text{ meV}$)

Ausgabe der Spektren am Ende der Messung erfolgt auf Lochstreifen.

Abb. III.6 zeigt als Beispiel das Spektrum von ErPb_3 bei einer Temperatur von 35 K. Man erkennt die elastisch gestreuten Neutronen der verschiedenen Ordnungen als dominante Strukturen. Daß die erste Ordnung, die die langsamsten Neutronen darstellt, scheinbar bei einem früheren Zeitpunkt liegt als die höheren Ordnungen, liegt daran, daß das Spektrum mit Hilfe der Trigger-Phasenverschiebung so aufgeschnitten wurde, daß die interessierende Umgebung der ersten Ordnung den Anfang des Spektrums bildet. Die Intensitäten der verschiedenen Ordnungen werden durch die Intensität des Maxwellspektrums und die Reflexivität der Graphitmonochromatoren bei der jeweiligen Energie bestimmt, sowie durch die Detektorempfindlichkeit, die ebenfalls von der Wellenlänge der Neutronen abhängt. Man erkennt in diesem Spektrum ferner gut aufgelöste inelastische Linien links und rechts der ersten Ordnung. Diese rühren von Neutronen her, deren Einfallsennergie E_1 war und sich bei der Streuung geändert hat. Die links der elastischen Linie liegenden Strukturen gehören zu Übergängen, in denen das Neutron Energie vom Streuer aufnimmt, schneller wird und daher früher am Detektor ankommt, rechts liegen die inelastischen Linien, die auf Energieverluste der Neutronen an den Streuer herrühren. In den inelastischen Linien, d. h. in ihrer energetischen Lage, ihrer Intensität und Breite, ist im wesentlichen die gesuchte Information über die KF-Zustände der SE^{3+} -Ionen enthalten. In der Nähe der höheren Ordnungen sind wegen des mit wachsender Einfallsennergie sich verschlechternden Auflösungsvermögens die inelastischen Linien immer weniger separiert und fallen schließlich in die Auflösungsbreite der elastischen Linie.

III. 2.2. Beschreibung der wichtigsten Eigenschaften eines Flugzeitspektrometers

Ein freies Neutron genügt der Dispersionsrelation $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$, der Zusammenhang zwischen seiner Energie und Fluggeschwindigkeit ist somit $E = (1/2) m v^2$. Man kann also die Energien der Neutronen in Flugzeitspektren aus den Flugzeiten und den Abmessungen des Instrumentes rein klassisch berechnen. Im folgenden sollen nun einige für die Interpretation der Spektren wichtige Zusammenhänge aufgeführt werden.

Aus den Abständen der elastischen Linien verschiedener Ordnung im Flugzeitspektrum lassen sich deren Energien berechnen. Man könnte diese Information natürlich auch aus der Stellung der Monochromatorkristalle erhalten, da diese aber in der Strahlungsabschirmung des Reaktors mit eingebaut sind und von Schrittmotoren bewegt werden, die keine Rückmeldung über die Endpositionen geben, erzielt man genauere Ergebnisse durch den Zusammenhang

$$(III.2.1) \quad E_i [eV] = \left\{ \frac{22,3 \alpha_{CD} [m]}{\Delta t_{ij} [\mu s]} \left(\frac{1}{i} - \frac{1}{j} \right) \right\}^2 = \left\{ \frac{22,3 \alpha_{CD} [m]}{KB [\mu s] \Delta n_{ij}} \left(\frac{1}{i} - \frac{1}{j} \right) \right\}^2.$$

Diese Beziehung resultiert daraus, daß für die Geschwindigkeit der Neutronen der i-ten Ordnung $v_i = i v_1$ gilt. d_{CD} ist hierbei die Länge des Weges vom Chopper über die Probe zum Detektor, Δt_{ij} der zeitliche Abstand der i-ten von der j-ten Ordnung, der gleich dem Produkt aus der Breite KB eines Kanals mit dem Abstand der Ordnungen in Kanälen Δn_{ij} ist.

Für die Endenergie E_e der in einem Kanal ankommenden Neutronen gilt, wenn sie vor der Streuung an der Probe die Energie E_a hatten

$$(III.2.2) \quad E_e [eV] = \left\{ (E_a [eV])^{-1/2} + \frac{\Delta n KB [\mu s]}{\alpha_{PD} [m] 22,3} \right\}^{-2},$$

wobei Δn der Abstand von der zur Einfallsennergie E_a gehörenden elastischen Linie, gemessen in Kanälen, ist, d_{PD} die Distanz des Detektors von der Probe. Die Energieänderung des Neutrons ΔE wird vom Streuer aufgebracht und ist deshalb mit der Größe $\hbar \omega$ in allen Streugesetzen aus Kap. II.2. durch

Tabelle III.1 Einige wichtige Daten der Systeme

System	a) Schmelz- temperatur °C	b) Gitter- konstante $\overset{\circ}{\text{Å}}$	c) Ordnungs- temperatur T_N K
PrIn_3	1213	4,6705	n. o.
PrTl_3	1050	4,748	n. o.
$\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Tl}_3$			n. o.
$\text{La}_{0,825}\text{Pr}_{0,175}\text{Tl}_3$		4,758 ^x	n. o.
$\text{Pr}(\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5})_3$			n. o.
PrPb_3	1115	4,867	n. o.
PrSn_3	1160	4,714	8,6
HoIn_3		4,573	11
HoTl_3		4,667	~ 18 ^x
HoPb_3		4,800	3,7
ErIn_3		4,559	6
ErTl_3		4,659	~ 6 ^x
ErPb_3		4,797	< 3

a) Hansen 1958, Elliott 1965, Shunk 1969

b) Landolt, Börnstein 1971

c) Lethuillier 1972

x) aus eigenen Diffraktionsmessungen bestimmt

$$(III.2.3) \quad \Delta E = E_e - E_a = -\hbar \omega$$

verknüpft.

Der Betrag des Wellenzahlübertrags $|\vec{x}|$ an den Streuer ist nach dem Gesetz der Vektoraddition

$$(III.2.4) \quad |\vec{x}| = |\vec{k}_e - \vec{k}_a| = \sqrt{k_a^2 + k_e^2 - 2k_a k_e \cos \Theta}$$

wobei Θ der Streuwinkel ist (siehe Abb. III.5) und k_i mit E_i mit der Beziehung

$$(III.2.5) \quad k_i [\text{\AA}^{-1}] = 21,98 \sqrt{E[\text{eV}]} = 0,695 \sqrt{E[\text{meV}]}$$

ineinander umgerechnet werden können.

Ein Punkt von besonderer Bedeutung bei einem Spektrometer ist die Kennzeichnung seines Auflösungsvermögens. Diese Größe ist ein Maß dafür, wie breit eine Linie im Spektrum erscheint, die von einem scharfen Energietransfer an den Streuer herrührt und sagt damit z. B. auch, wie groß der energetische Abstand zweier solcher Transfers mindestens sein muß, damit sie im Spektrum als getrennte Linien erscheinen. Andererseits gilt (III.2.2) nur für beliebig gutes Auflösungsvermögen. In der Tat treffen in jedem Zeitkanal auch Neutronen mit solchen Energien ein, die nach (III.2.2) zu Nachbarkanälen gehören würden. Die Häufigkeitsverteilung dieser Neutronen hat die gleiche Breite wie die Spektrallinie eines scharfen Energietransfers. Zur Charakterisierung des Auflösungsvermögens soll im folgenden immer die Halbwertsbreite dieser Verteilungsfunktion angegeben werden.

Die Ursache dieser Breite liegt zum einen in der Unschärfe der Einfallenergie, die vom Monochromator herrührt. Dieser Beitrag wird auch als "primäre Auflösung" bezeichnet. Im Gegensatz dazu rühren die weiteren Beiträge nicht von einer energetischen Unschärfe der Neutronen her, sondern von "Meßfehlern" der Endenergie. Diese Beiträge verursachen die "sekundäre Auflösung". Hierher gehören die Breite des Chopperpulses, dessen Öffnungszeit mehreren Kanälen entspricht, die Ungenauigkeit des Flugweges auf Grund der Probenabmessungen und der Ausdehnung der Detektorzählrohre und die Breite der Zeitkanäle. Die verschiedenen Beiträge sollen nun einzeln behandelt werden.

1.) Der Monochromator

Die Monochromatorkristalle sind keine wirklichen Einkristalle, sondern bestehen aus kleinen Kristalliten, die gegeneinander um kleine Winkel geneigt sind. Die Streubreite dieser Winkel kann durch das Herstellungsverfahren beeinflusst werden und wird meist bei etwa 1° eingestellt und als Mosaikbreite bezeichnet. Durch das Auftreten verschiedener Braggwinkel im Streubereich der Mosaikbreite wird nun selbst mit einem perfekt kollimierten einfallenden Strahl ein divergenter Reflex entstehen, in dem die Neutronenenergie über die Strahlbreite variiert. Durch Beschneiden der Divergenz mit Hilfe eines Kollimators kann man diese Variationsbreite einengen, indem man den Kollimationswinkel kleiner wählt als die Mosaikbreite. Die z-förmige Anordnung der beiden Monochromatorkristalle vermindert die Divergenz des austretenden Strahles (M. L. Kap. 2.4). Durch einen weiteren Kollimator kann man die energetische Streubreite auch hier weiter begrenzen. Die endgültige Breite wird somit durch die Kollimation bestimmt, sobald diese schmaler ist als die Mosaikbreite.

Ist die Divergenz des Strahles $\pm \alpha$ und der mittlere Braggwinkel Θ_B , so ergibt sich eine relative Unschärfe der Wellenlänge (M. L. Kap. 2.4) von

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 2\alpha \cot \Theta_B$$

Da die Energie eines Neutrons proportional λ^{-2} ist, ergibt sich für die relative Energiebreite der doppelte Wert

$$\frac{\Delta E}{E} = 4\alpha \cot \theta_B$$

Der kleinste Divergenzwinkel ergibt sich häufig durch das Verhältnis der Größe der Probe und des zweiten Monochromatorkristalls zu ihrer Distanz voneinander, die aber je nach Einfallenergie unterschiedlich ist.

Es erweist sich dann als günstiger, die relative Unschärfe der Einfallenergie anhand einer Vanadiummessung anzupassen, wie in Kap. IV.1.3. beschrieben.

2.) Chopper

Die hier verwendete Art, ein sogenannter Fermichopper, besteht aus dünnen Aluminium- und Cadmiumblechen, die in Sandwichbauweise zu einer Platte zusammengesetzt sind (siehe Detailzeichnung Abb. III.5). Die Aluminiumbleche stellen in der Durchlaßrichtung, wegen des kleinen totalen Wirkungsquerschnittes von Al, für die Neutronen offene Kanäle von rechteckigem Querschnitt dar. Dreht man die Platte, so werden die Neutronen im Cd absorbiert. Der Öffnungswinkel, in dem der Chopper durchlässig ist, hängt vom Verhältnis der Dicke der Al-Bleche zur Dicke der Platte (= Länge der Kanäle) ab. Die Rotationsgeschwindigkeit ist dadurch festgelegt, daß auf einen Durchlauf des Spektrums eine halbe Chopperumdrehung erfolgen muß. Damit wäre die Öffnungsdauer des Choppers ein fester Bruchteil der Gesamtdauer eines Spektrendurchlaufes, die durchgelassene Intensität als Funktion des Drehwinkels, wenn der Durchlaßwinkel klein ist, genähert eine Dreiecksfunktion. Da aber die Zeit, die die Neutronen zum Durchfliegen der Chopperplatte (Dicke ca. 1 - 2 cm) benötigen, bei kleinen Einfallenergien in der Größenordnung der Öffnungszeit liegt, können in den Chopper eingetretene Neutronen von den Cd-Blechen eingefangen werden. Dadurch wird der Puls verschmälert und weicht von der Dreiecksform ab. Seine Halbwertsbreite kann wie im Kap. IV.1.3. beschrieben an der Vanadiummessung angepaßt werden. Ist sie bekannt, ergibt sich an jeder Stelle des Spektrums ein relativer Fehler der Zeitmessung von $f_{Ch} = \Delta t_{Ch}/t_n$, wenn t_n die Flugzeit der Neutronen von der Probe zum Detektor im betrachteten Kanal Nr. n ist. Man hat sich auf diese Zeit zu beziehen, da sie in (III.2.2) zur Bestimmung der Endenergie eingeht. Die relative Unschärfe der Endenergie ergibt sich wegen $E_e \sim t^{-2}$ als doppelt so groß.

3.) Die Breite eines Zeitkanales

Die Messung der Flugzeiten in der Rasterung der Zeitkanäle führt eine weitere Unschärfe in die Energiebestimmung ein, die sich völlig analog zur Unschärfe durch den Chopperpuls verhält, indem an Stelle der Breite des Chopperpulses die Kanalbreite KB tritt.

4.) Die Unschärfe des Flugweges

Auf Grund der Ausdehnung der Probe und des Detektors ist der Flugweg ebenfalls nur innerhalb gewisser Fehlergrenzen bestimmt. Der größte Beitrag resultiert hier aus dem Durchmesser des Detektorrohres von 2,5 cm. Ein zweiter kommt durch die Länge der Detektorrohre senkrecht zur Streuebene von 30 cm ins Spiel. Den dritten Beitrag liefern Breite und Dicke der Probe, wobei die Breite b zu einer Wegunschärfe von $b \cdot \sin \theta$ führt. Die Dicke d der Probe führt zu einem vernachlässigbaren Wegfehler, da sie nur 0/00 des Flugweges beträgt und die maximale Wegdifferenz d (1-cos θ) bei den hier benutzten Winkeln eine weitere Zehnerpotenz kleiner wird.

Auch für den Flugwegfehler wird wegen $E \sim v^2 = \left(\frac{t_{\text{CD}}}{t_n}\right)^2$ die resultierende relative Energieunschärfe doppelt so groß wie die relative Flugwegunschärfe.

III. 3. Die Spektren

Die Abbildungen III.7 bis III.20 zeigen alle gemessenen und zur Auswertung herangezogenen Spektren. Die entsprechende Leermessung, d. h. die beobachtete Streuung am Kryostaten mit dem leeren Probenhalter ist, soweit verfügbar, jeweils abgezogen worden. Gegebenenfalls erforderliche, weitere Erläuterungen sowie wichtige Kenngrößen des Experiments sind jeweils bei den Spektren aufgeführt.

Um die inelastischen Linien klarer erkennen zu können, ohne die Information über Lage und Intensität der elastischen Linien zu verlieren, wurden die Kanalinhalt in den elastischen Linien durch die als DIV bezeichnete Zahl dividiert und die sich so ergebenden Werte in die Spektren eingetragen. Die Größe von DIV wird jeweils mit angegeben.

Abb. III.7 PrIn_3

Instrument IN4 (ILL, Grenoble)

Flugweg $d_{\text{PD}} = 4 \text{ m}$

Kanalbreite KB = 3,0 s

Temperatur [K]	5	70	125
Einf.-Energie E_1 [meV]	13,55	12,60	12,60
Streuwinkel Θ [$^\circ$]	9 - 16	9 - 11	9 - 11
DIV	1,0	40,0	40,0

Es wurde keine Untergrund-Messung abgezogen.

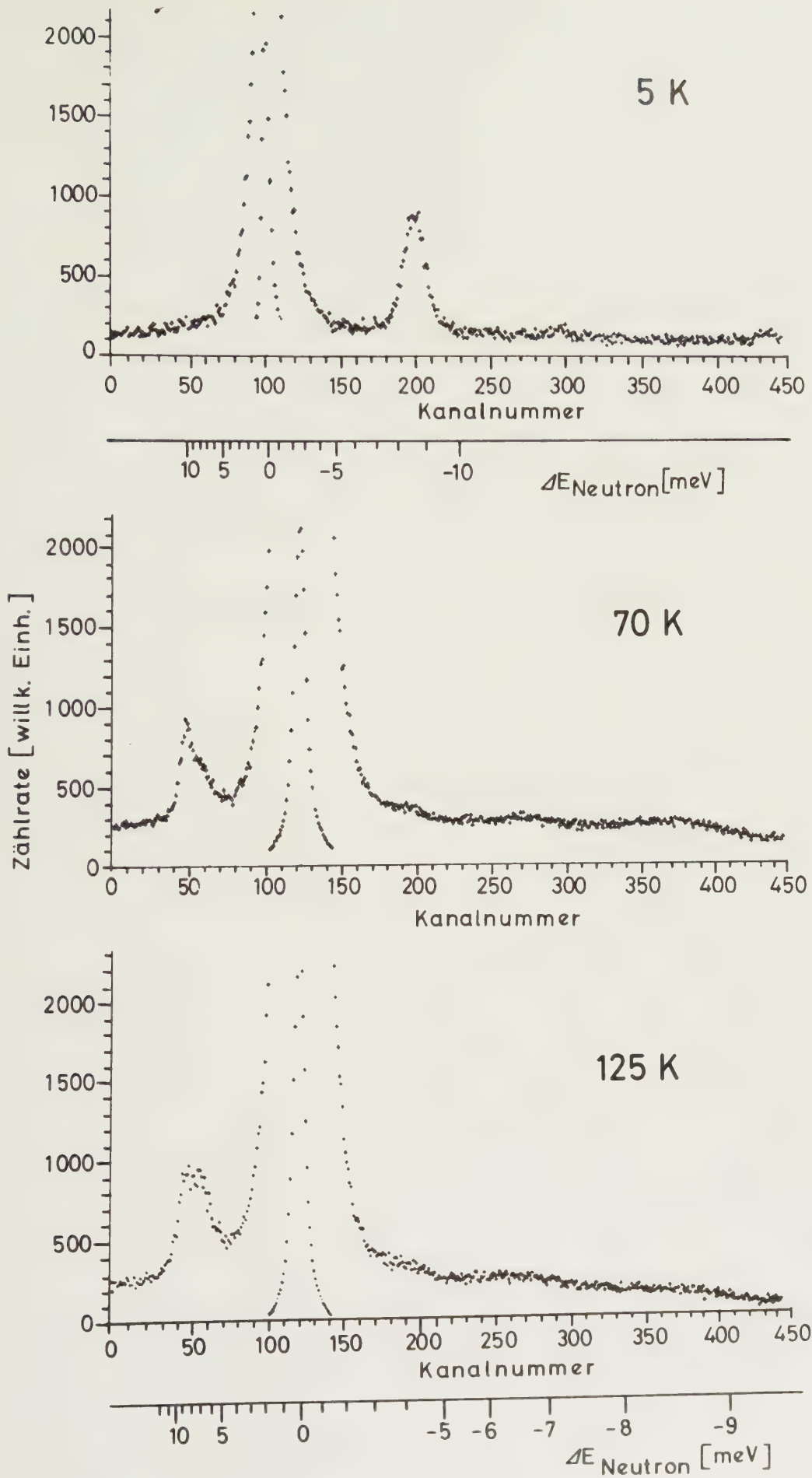
Abb. III. 7 PrIn_3

Abb. III.8 PrTi_3

Instrument 1W7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{FD} = 2,35 m

Kanalbreite ΔE = 7,5 eV

Streuwinkel θ = 8°

Temperatur [K]	0	20	50	50
Einl.-Energie E_1 [MeV]	18,12	7,20	4,53	7,25
ΔE [eV]	1,0	10,0	2,0	5,0

Es wurde kein Untergrund subtrahiert, die angegebenen
Zählraten sind die tatsächlichen Kanalinhalte.

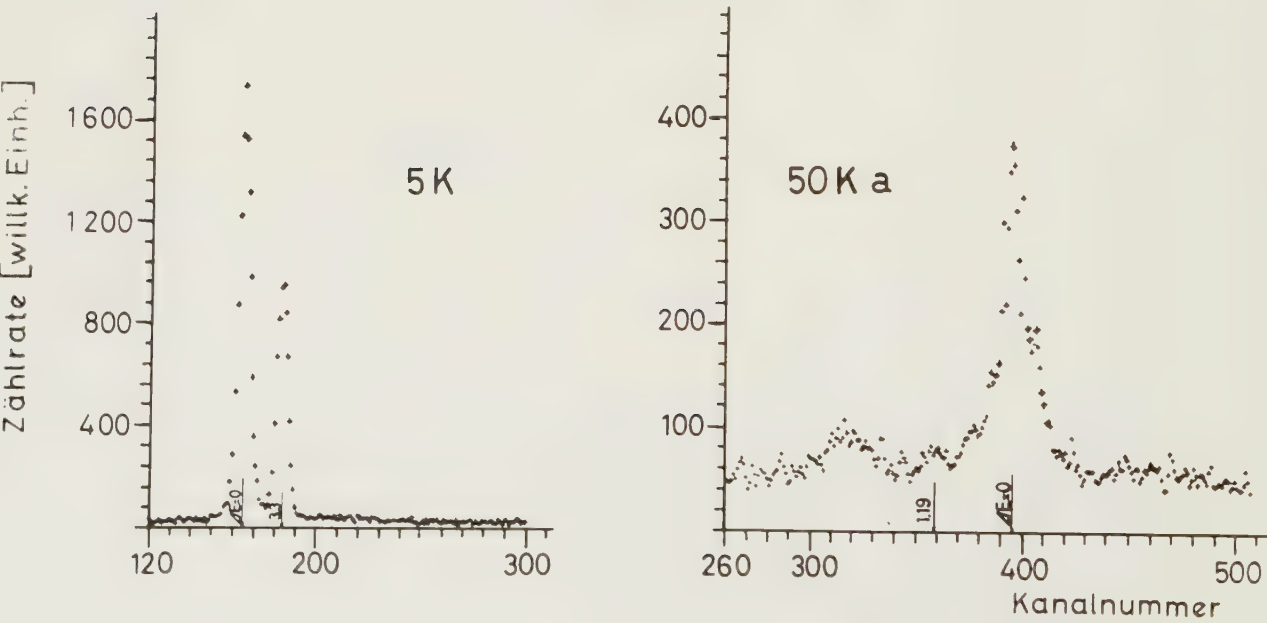


Abb. III. 8 PrTi_3

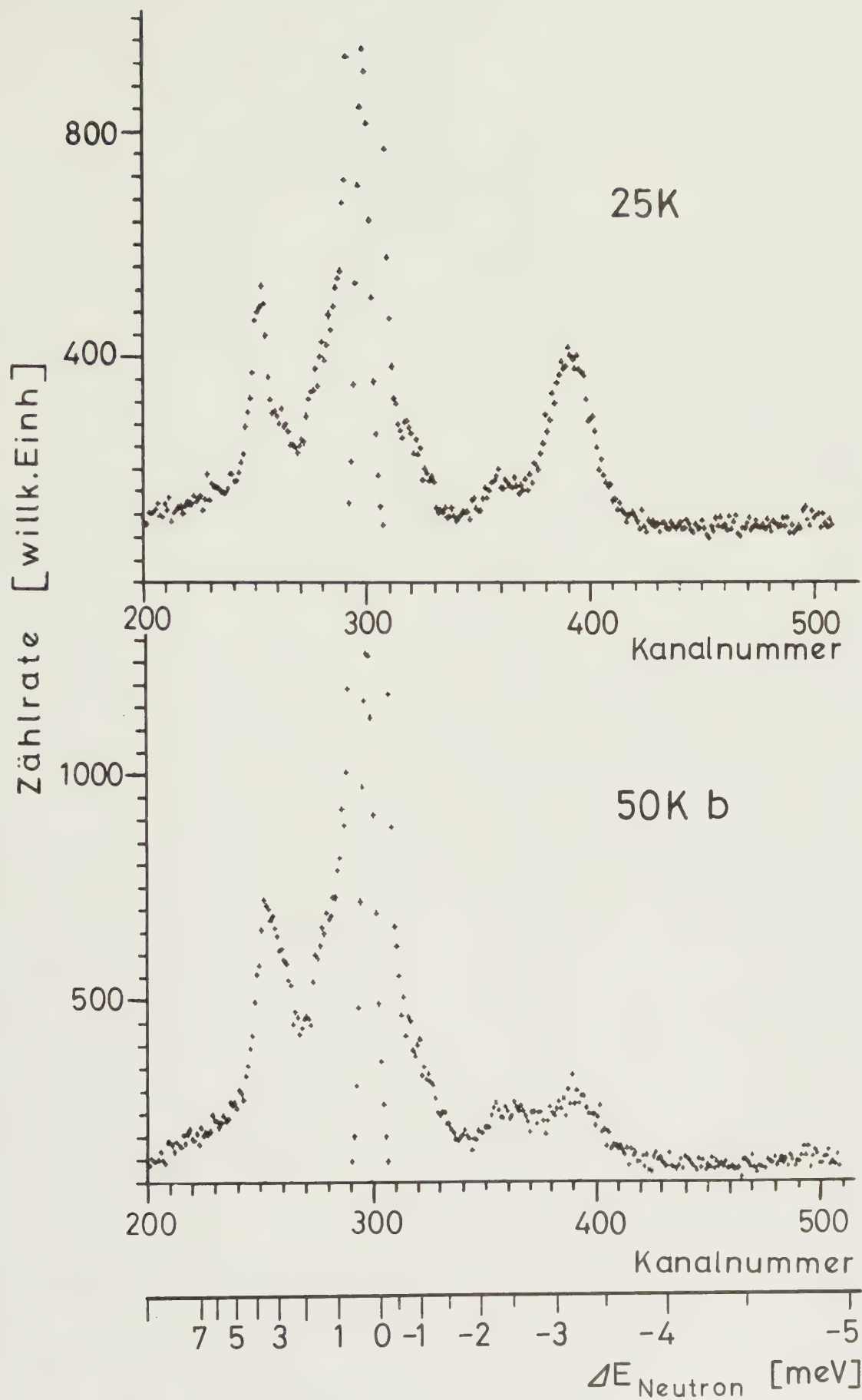
Abb. III. 8 PrTl_3

Abb. III.9 $\text{La}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Tl}_3$

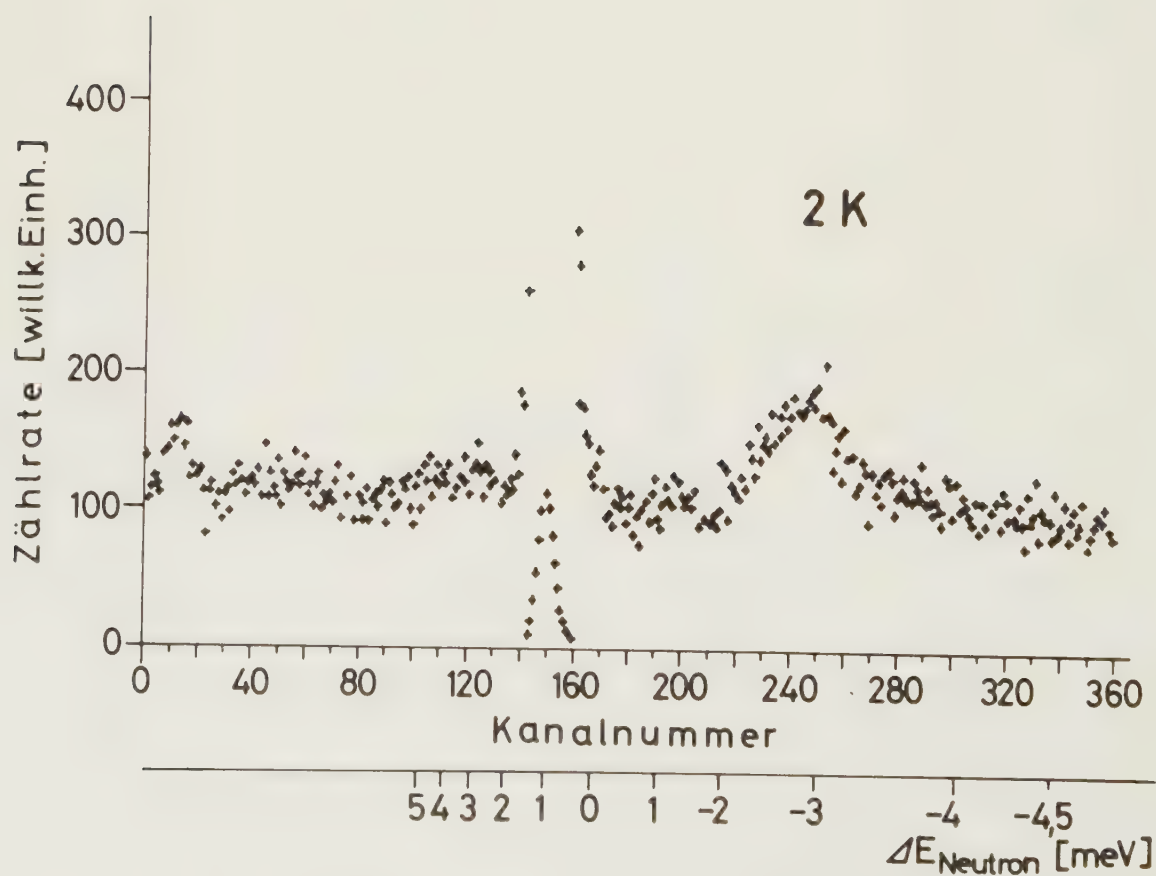
Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg	d_{PD}	=	2,08 m
Kanalbreite	KB	=	5,0 s
Streuwinkel	θ	=	$7^\circ - 21^\circ$
Einf.-Energie	E_1	=	8,47 meV
	DIV	=	5,0

Abb. III.10 $\text{La}_{0,825}\text{Pr}_{0,175}\text{Tl}_3$

Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg	d_{PD}	=	2,35 m
Kanalbreite	KB	=	7,0 s
Streuwinkel	θ	=	24°
Einf.-Energie	E_1	=	7,37 meV
	DIV	=	50,0

Abb. III. 10 $\text{La}_{0,825}\text{Pr}_{0,175}\text{Tl}_3$

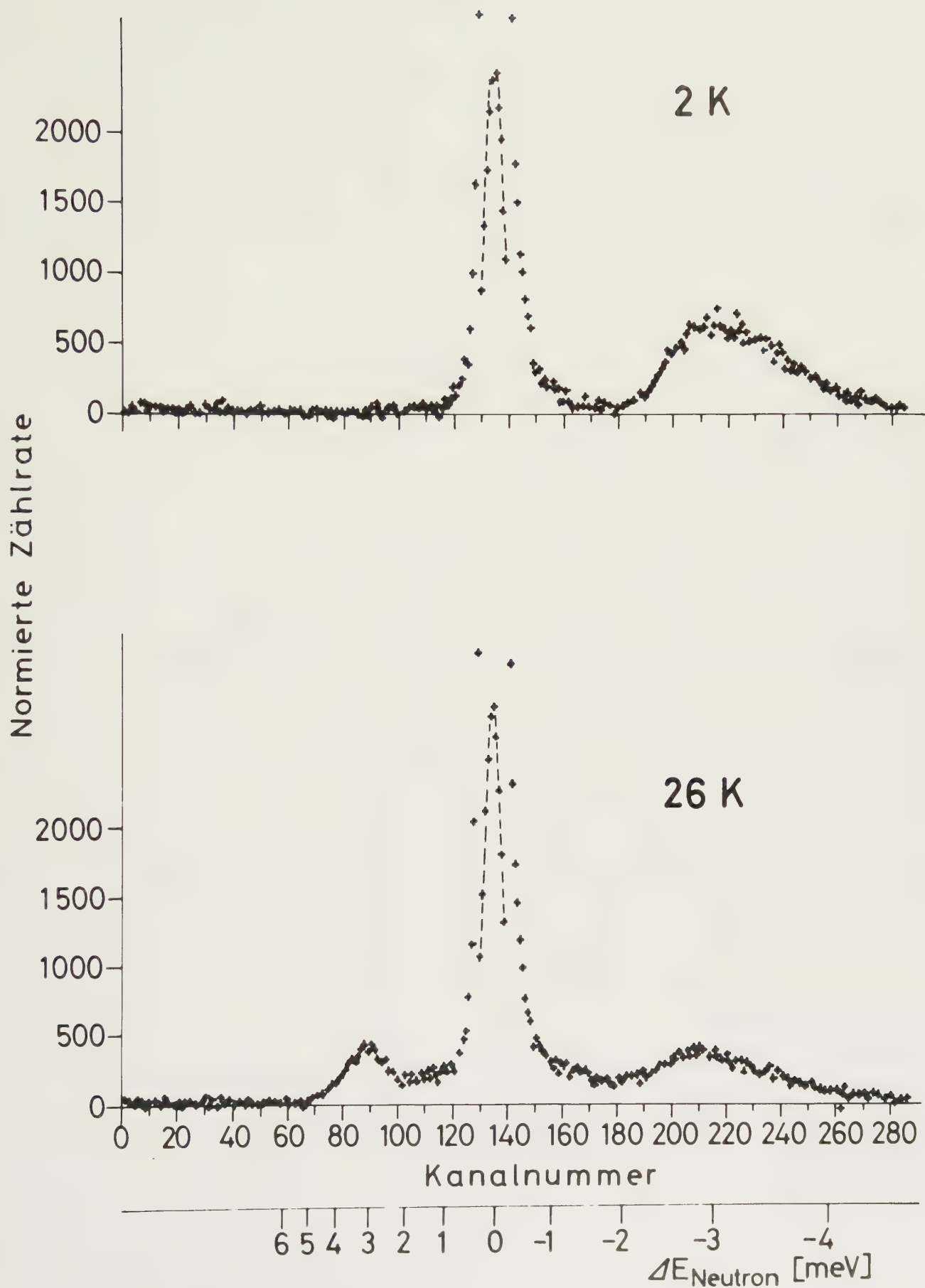
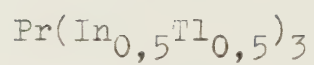


Abb. III.9 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ti}_3$

Abb. III.11



Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 2,08 m

Kanalbreite KB = 5,0 s

Streuwinkel θ = $7^\circ - 21^\circ$ Einf.-Energie E_1 = 8,47 meV

DIV = 5,0

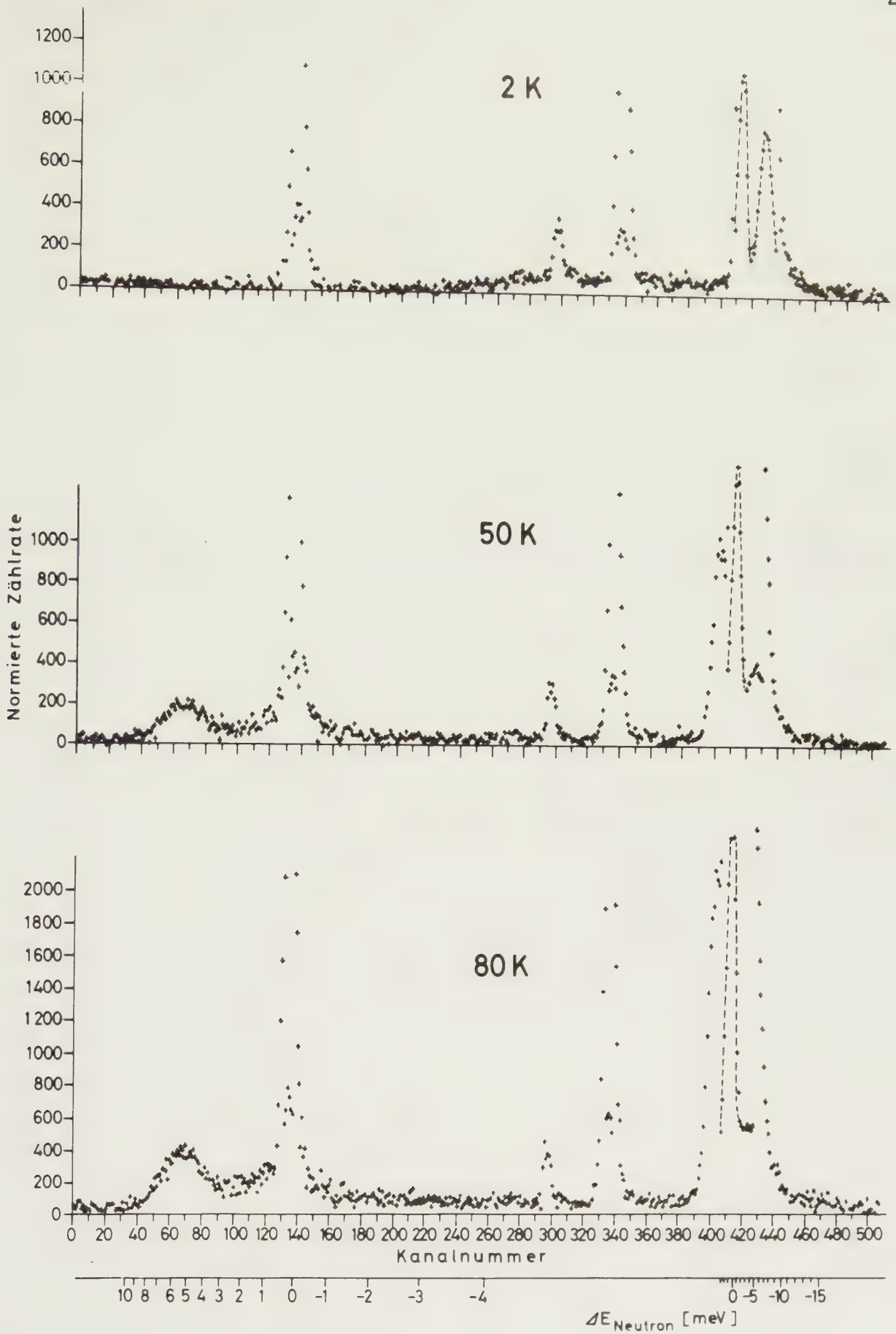


Abb. III.11 $\text{Pr}(\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})_3$

Abb. III.12

 PrPb_3

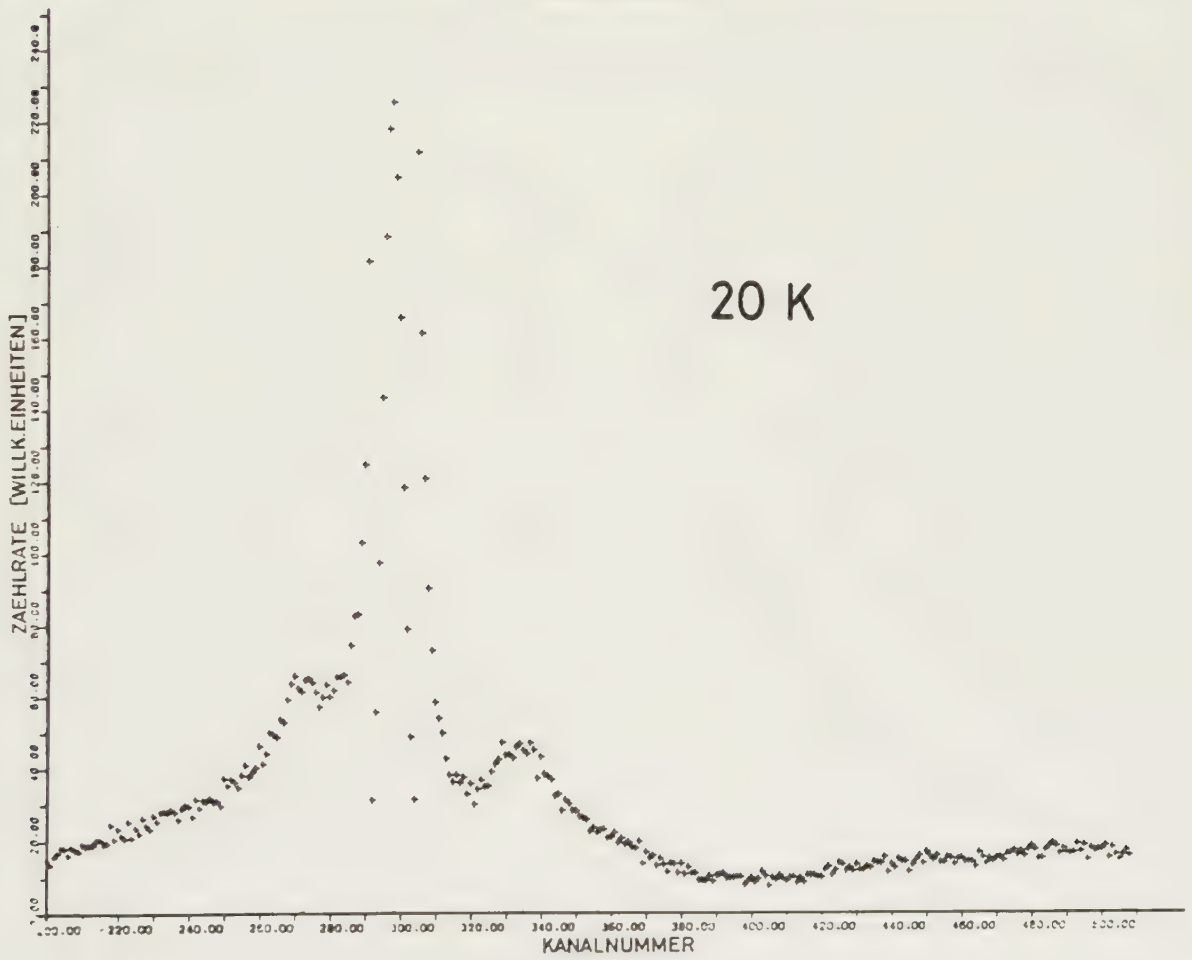
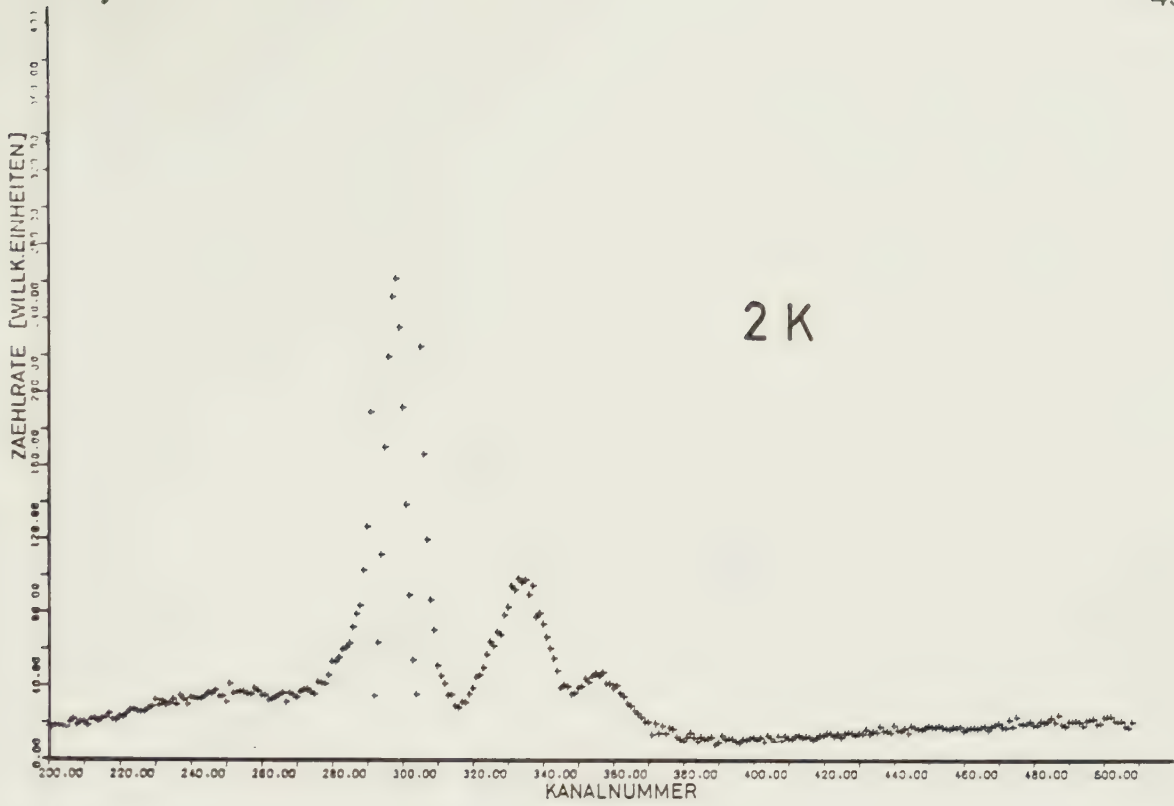
Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 2,35 m

Kanalbreite KB = 7,5 s

Streuwinkel θ = 8° Einf.-Energie E_1 = 7,25 meV

DIV = 10,0



6 5 4 3 2 1 0 -1 -2 -3 -4
 $\Delta E_{\text{Neutron}}$ [meV]

Abb. III.12 PrPb_3

Abb. III.13

 PrSn_3

Instrument IN5 (ILL, Grenoble)

Flugweg $d_{\text{PD}} = 4,00 \text{ m}$

Kanalbreite KB = 16,0 s

Einf.-Energie $E_1 = 3,13 \text{ meV}$ (kalte Quelle)

DIV = 1,0

Die angegebenen Zählraten sind die tatsächlichen
Kanalinhalte.

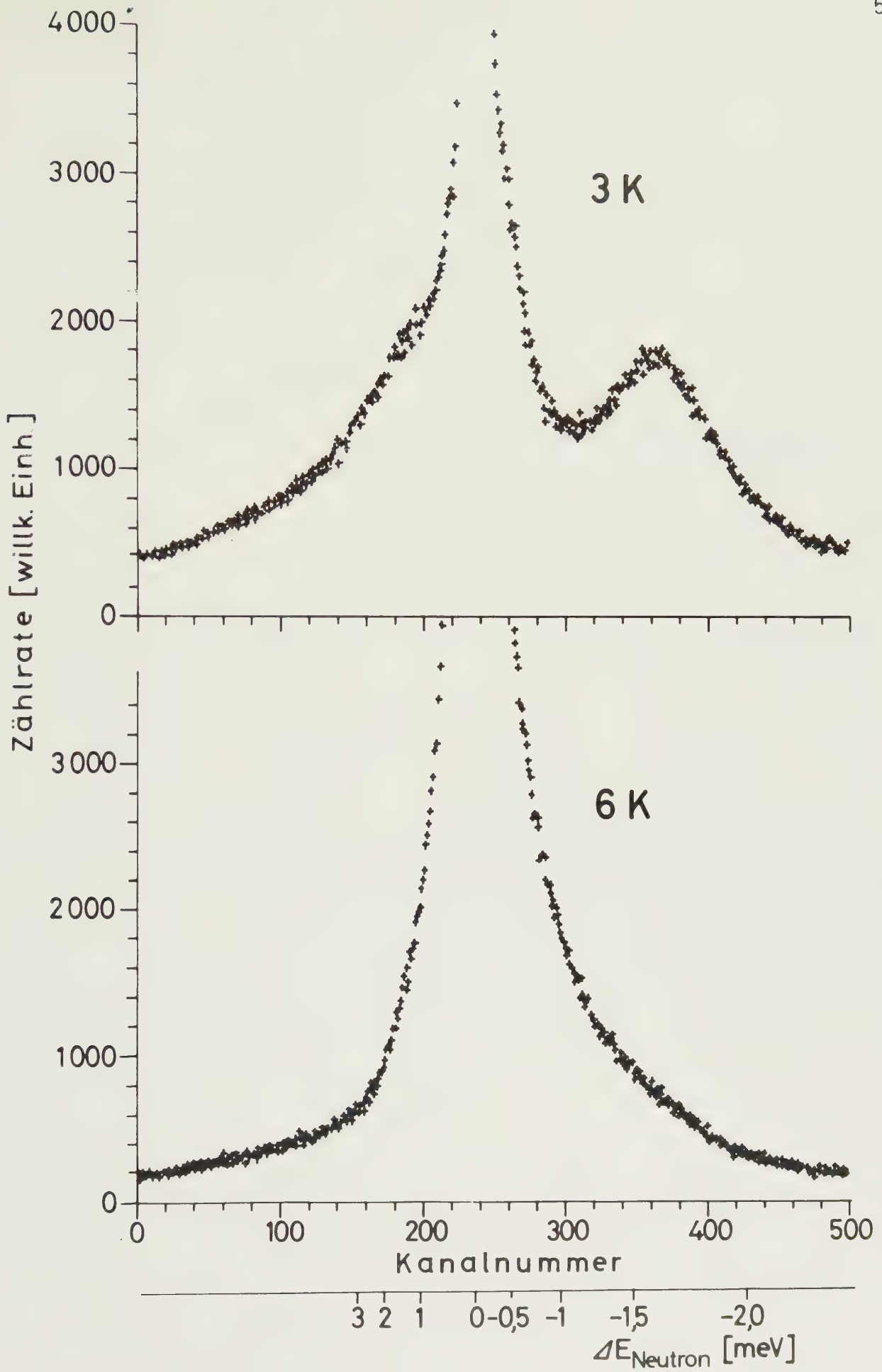
Abb. III.13 PrSn_3

Abb. III.14

 Fe^{57}Fe

Instrument IN4 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 4,00 m

Kanalbreite KB = 8,0 s

Einf.-Energie E_1 = 12,60 meV

DIV = 1,0

Die angegebenen Zählraten sind die tatsächlichen
Kanalinhalte.

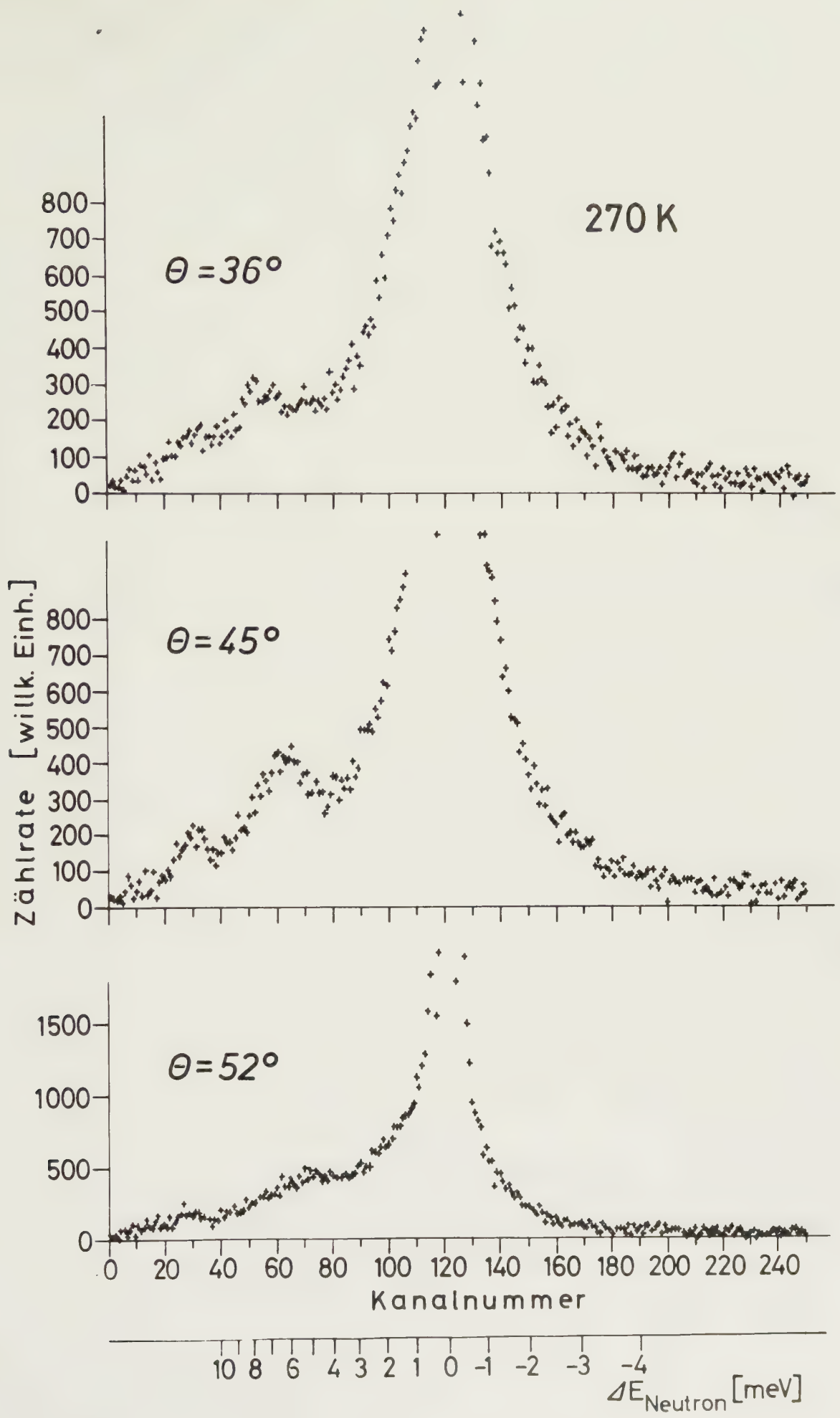


Abb. III.14 PrSn_3

Abb. III.15

 HoIn_3

Instrument IM7 (ILL, Grenoble)

Flugweg $d_{FD} = 2,03 \text{ m}$ Kanalbreite KB $= 5,0 \text{ s}$ Streuwinkel $\Theta = 7^\circ - 21^\circ$ Einf.-Energie $E_1 = 14,55 \text{ meV}$ DIV $= 5,0$

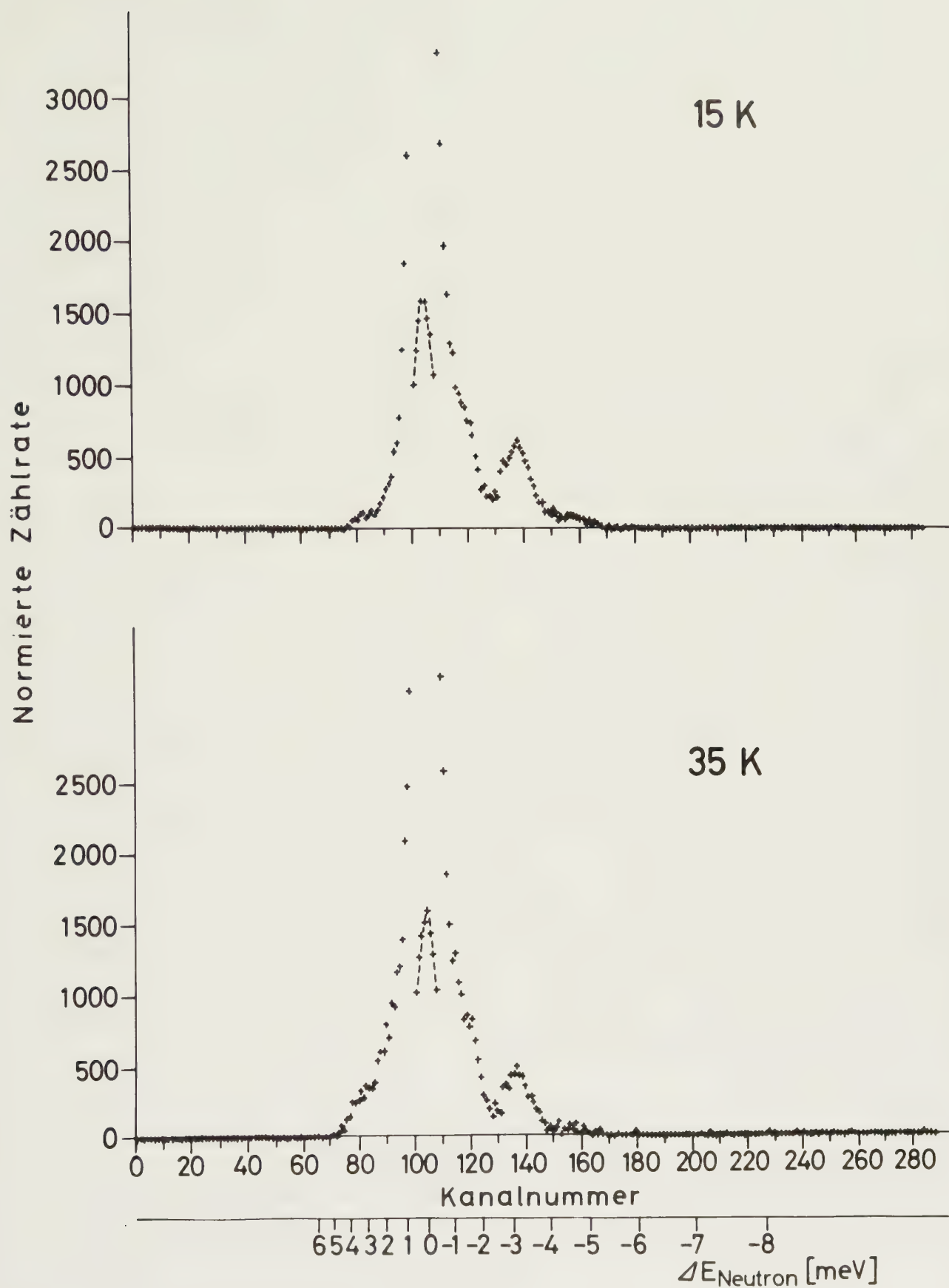
Abb. III.15 HoIn_3

Abb. III.16

 HoTl_3

Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{FD} = 2,08 m

Kanalbreite KB = 5,0 s

Streuwinkel θ = $7^\circ - 21^\circ$ Einf.-Energie E_1 = 8,47 meV

DIV = 40,0

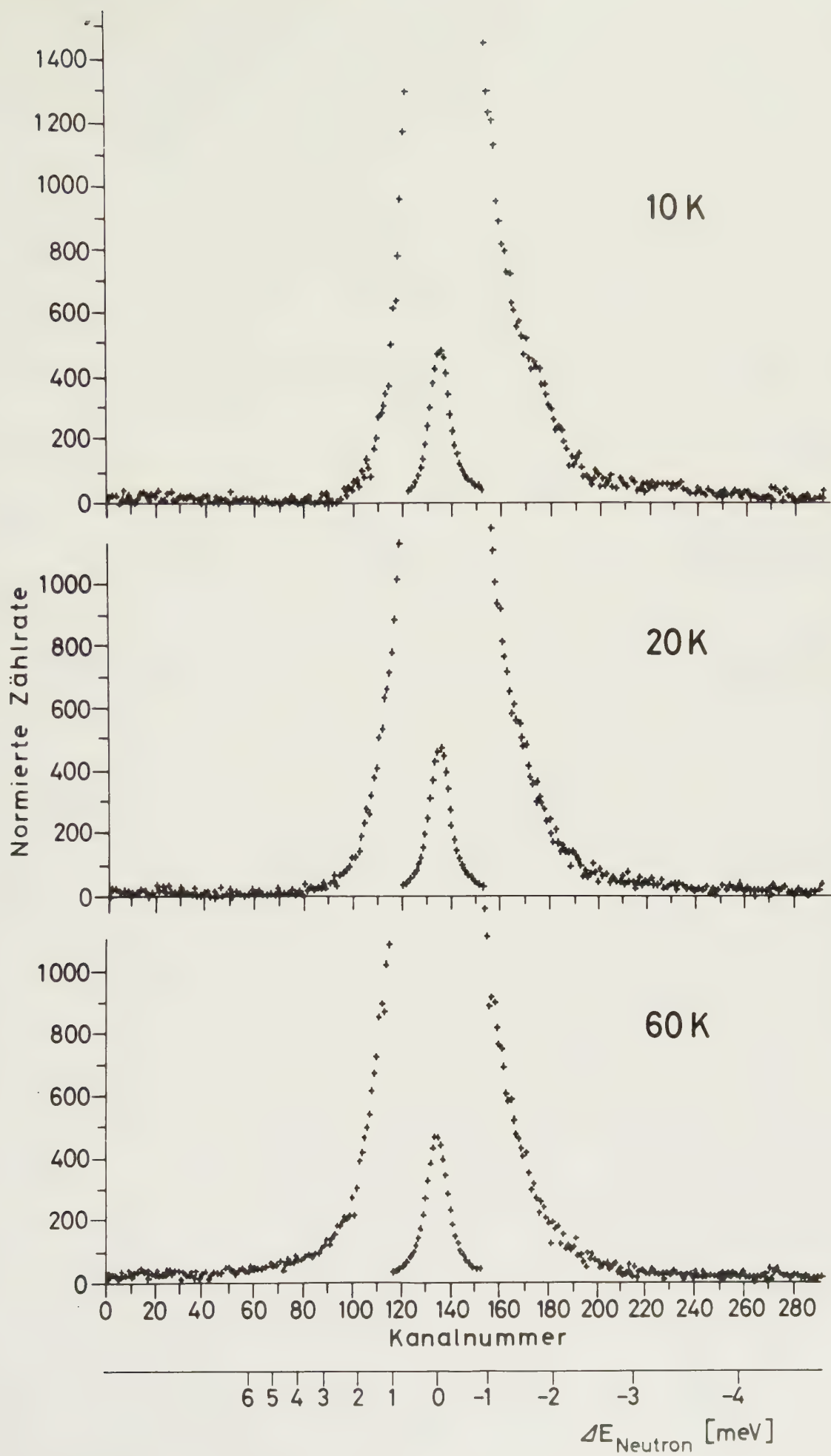
Abb. III. 16 HoTl_3

Abb. III.17

 HoPb_3

Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 2,08 m

Kanalbreite KB = 5,0 s

Streuwinkel Θ = $7^\circ - 21^\circ$ Einf.-Energie E_1 = 8,47 meV

DIV = 10,0

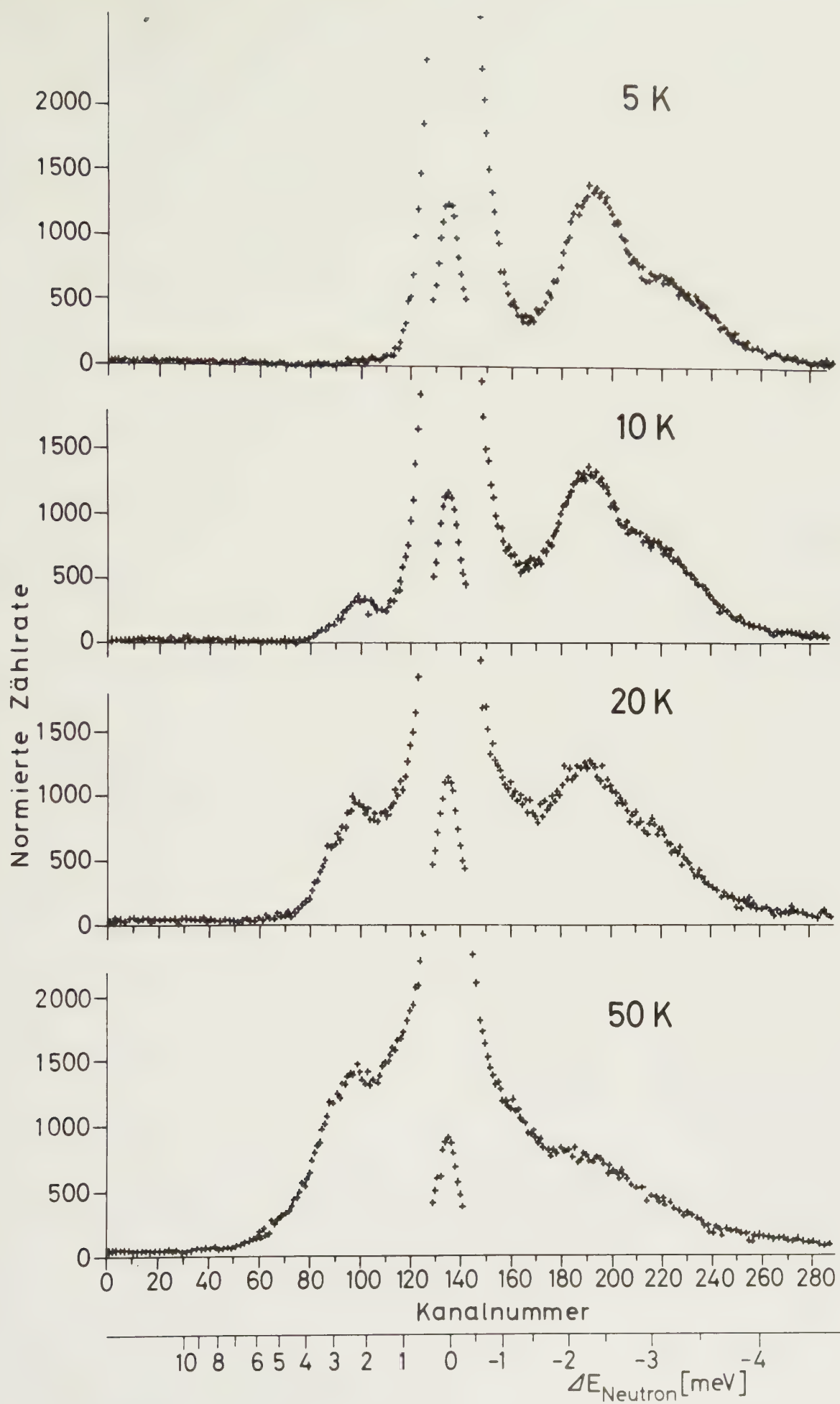
Abb. III.17 HoPb_3

Abb. III.18

 ErIn_3

Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 2,08 m

Kanalbreite KB = 5,0 s

Streuwinkel Θ = $7^\circ - 21^\circ$ Einf.-Energie E_1 = 8,47 meV

DIV = 10,0

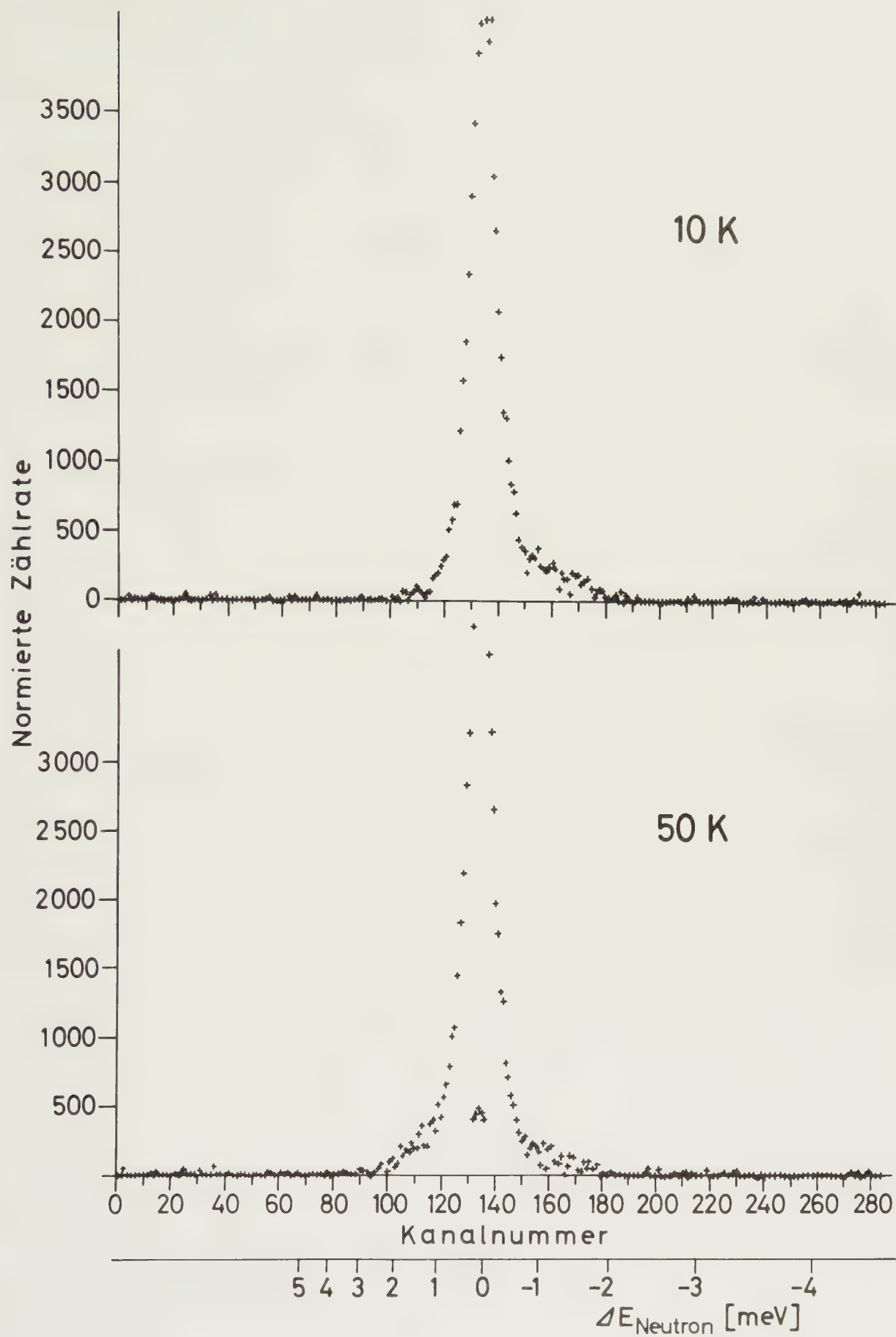
Abb. III. 18 ErIn_3

Abb. III.19 ErTl_3

Instrument	IN7	(ILL, Grenoble)
Flugweg	d_{PD}	= 2,08 m
Kanalbreite	KB	= 5,0 s
Streuwinkel		= $7^\circ - 21^\circ$
Einf.-Energie	E_1	= 8,47 meV
	DIV	= 40,0

Abb. III.19a zeigt die mit Hilfe des Instrumentes MAG2 (GfK, Karlsruhe) aufgelösten Übergänge, die in der 2,3 meV-Linie des Spektrums III.19 enthalten sind.

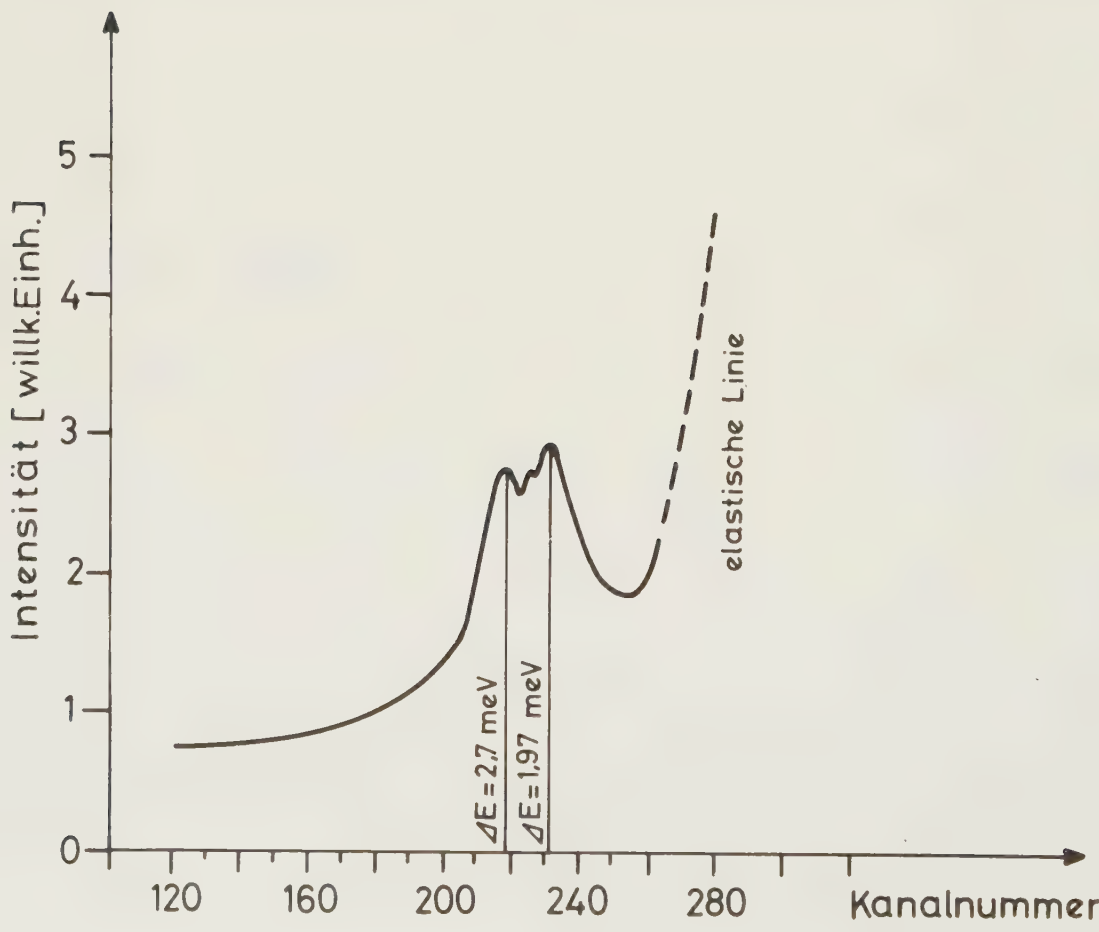


Abb. III. 19a ErTl_3

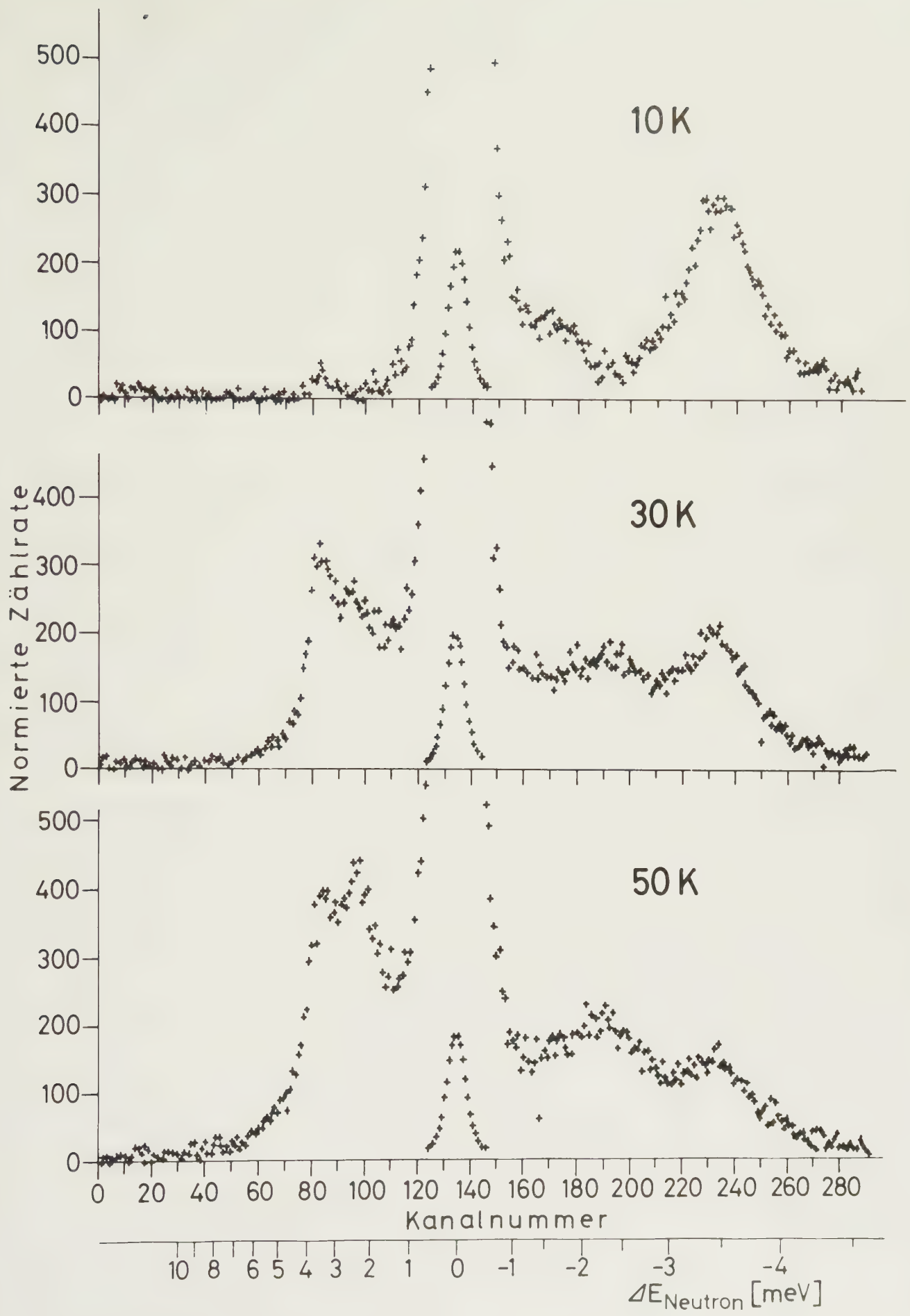


Abb. III.19 ErTl_3

Abb. III.20 ErPb_3

Instrument IN7 (ILL, Grenoble)

Flugweg d_{PD} = 2,08 m

Kanalbreite KB = 5,0 s

Streuwinkel Θ = $7^\circ - 21^\circ$

Einf.-Energie E_1 = 14,55 meV

DIV = 10,0

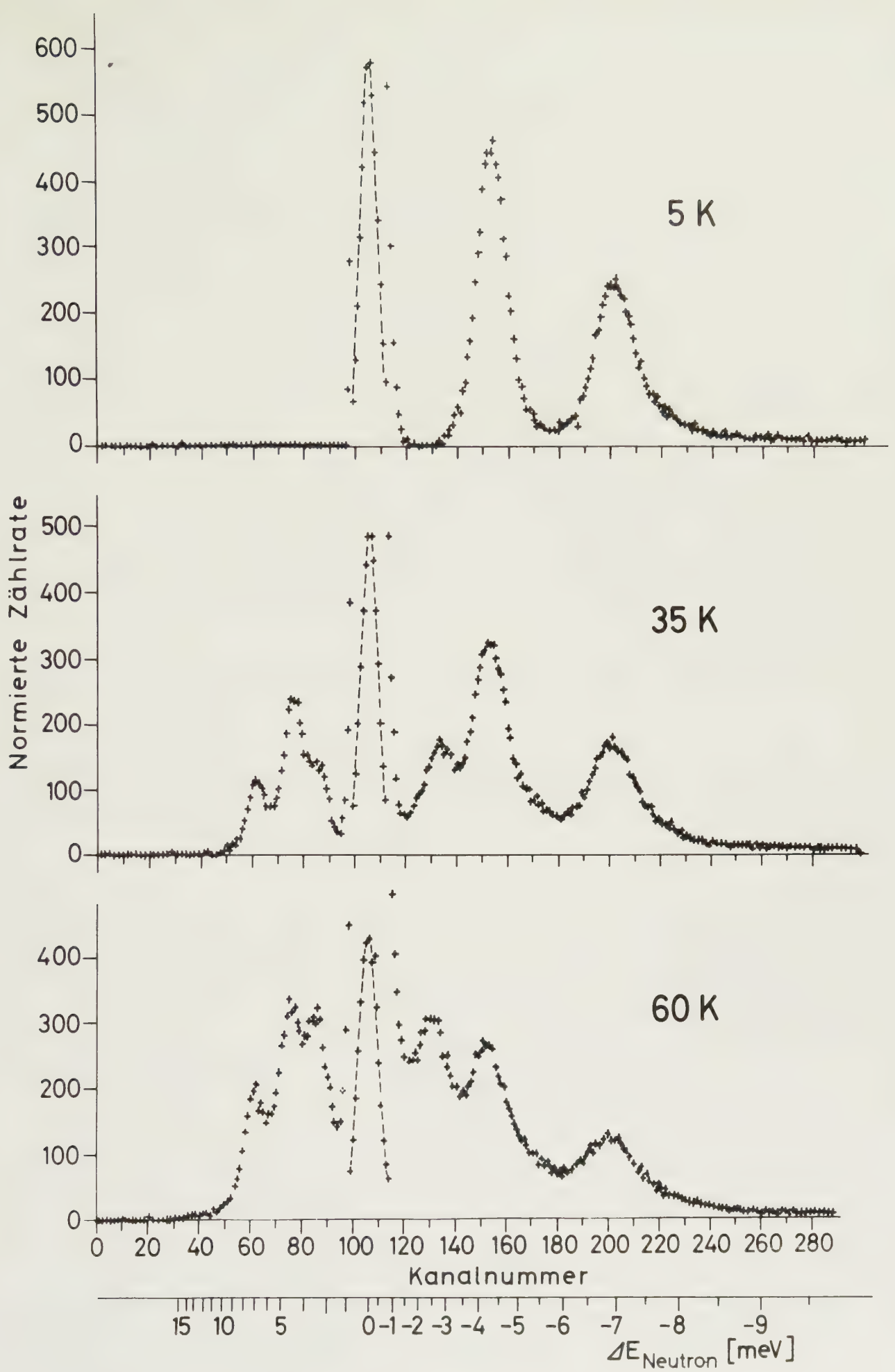


Abb. III. 20 ErPb_3

IV. Auswertung, Ergebnisse und Diskussion

IV. 1. Das Auswertverfahren

Die Auswertung der Spektren soll als gesuchte Endinformation die KF-Parameter x und W oder äquivalent B_4 und B_6 , und die Linienbreiten der Übergänge liefern. Die Lösung dieses Problems wird in zwei Schritten erreicht. Zunächst wird an die gemessenen Spektren unter Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung ein Streugesetz nach Formel (II.2.37) oder (II.2.38) mit einem zusätzlichen gaußförmigen Beitrag für die nukleare elastische Streuung angepaßt. Dabei werden die den Linien zuzuordnenden Energieüberträge, die Intensitäten der Linien und ihre intrinsischen Breiten als Fitparameter betrachtet und mit Hilfe eines numerischen Verfahrens zur Minimierung der Abweichungsquadrate (LSQF) optimiert. Im zweiten Schritt wird dann zu den so ermittelten Linien aus der Gesamtheit aller möglichen KF-Niveauschemata (siehe Kap. II.1) dasjenige ausgewählt, das im Hinblick auf die energetische Lage der Linien und ihrer relativen Intensitäten die beste Übereinstimmung liefert. Dieser Verfahrensweise wird gegenüber einer Anpassung der KF-Parameter über das zugehörige Niveauschema in einem einzigen Schritt der Vorzug gegeben, da nach der Theorie von Becker et al. (1978) zur Linienbreite in dem Falle, daß zwei Linien auf Grund ihrer Breiten überlappen, sich auch die zugehörigen Energieüberträge verändern können. Man würde bei der Anpassung in einem Schritt somit nur den bestmöglichen Satz von Parametern auswählen, die nur das KF aber keine anderweitigen Wechselwirkungen berücksichtigen und dabei möglicherweise Information verschenken.

Die Auswahl der geeigneten Parameter im zweiten Schritt erwies sich in allen Fällen, in denen mehr als eine inelastische Linie zur Verfügung standen, als eindeutig.

Es soll nun im folgenden Kapitel das LSQF-Programm nur kurz skizziert werden, da es im Prinzip fertig übernommen wurde. Dem Unterprogramm, das dabei für die Berechnung des Flugzeitspektrums aus den Fitparametern benötigt wird, und das speziell für das jeweilige Problem vom Benutzer zu erstellen ist, wurde das darauffolgende Kapitel gewidmet.

IV. 1.1. Die Minimierung der Abweichungsquadrate

Das hier benutzte, bei Bell Telephone Laboratories erstellte Programm erlaubt die Anpassung einer von N Parametern $x_1, \dots, x_N$ ($N \leq 20$) abhängigen Funktion F an bis zu 600 gemessenen Stützpunkten durch Variation der Parameter nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate. D. h. es wird die Größe

$$(IV.1) \quad \varphi = \sum_I (Y(I) - F(I))^2 \quad (I \text{ über alle Stützpunkte})$$

minimiert. Der Algorithmus, ein modifiziertes Newtonverfahren, soll kurz beschrieben werden.

Um φ zu minimieren, sucht man eine Nullstelle des Gradienten bezüglich der Parameter

$$(IV.2) \quad (\text{grad } \varphi)_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = -2 \sum_I (Y(I) - F(I)) \cdot \frac{\partial F(I)}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, N)$$

Den Parametersatz kann man als einen N -dimensionalen Vektor $\vec{x}$ auffassen, den Gradienten ebenfalls als einen N -dimensionalen Vektor $\vec{f} = \text{grad } \varphi$, dessen Komponenten f_i jeweils Funktionen von $\vec{x}$ sind. Damit läßt sich das Newton-Verfahren, das darin besteht, daß man iterativ von einem Näherungswert für die Nullstelle zum nächsten gelangt, indem man längs der Tangente an die Funktion im Näherungspunkt zu Null extrapoliert,

dann schreiben

$$(IV.3) \quad \vec{f}(\vec{x}_n) + (\nabla \vec{f})_{\vec{x}_n} (\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n) \stackrel{!}{=} 0$$

$(\nabla \vec{f})$, das dyadische Produkt aus dem Vektoroperator $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_N})$ und dem Funktionsvektor $\vec{f}$ ist die als Hesse-Matrix (z. B. Ortega, Rheinboldt 1970) bezeichnete $(N \times N)$ -Matrix

$$(IV.4) \quad (\nabla \vec{f})_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j}$$

Ist diese nicht singulär, folgt aus (IV.3)

$$(IV.5) \quad \vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n - (\nabla \vec{f})_{\vec{x}_n}^{-1} \vec{f}(\vec{x}_n)$$

Mit der konkreten Form (IV.1) von φ ist

$$(IV.6) \quad (\nabla \vec{f})_{ij} = 2 \left\{ \sum_I \frac{\partial F(I)}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial F(I)}{\partial x_j} - (Y(I) - F(I)) \frac{\partial^2 F(I)}{\partial x_i \partial x_j} \right\}$$

Durch das Auftreten der zweiten Ableitungen wird das Verfahren, insbesondere wenn die Ableitungen nicht analytisch bestimmt werden können, in dieser Form inpraktikabel. Da man zeigen kann (Ortega, Rheinboldt), daß man für einen beliebigen Korrekturschritt $\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n + \Delta \vec{x}$ der Parameter immer eine Verringerung von φ erzielt, solange nur $\Delta \vec{x}$ eine Komponente in Richtung des Gradienten hat, d. h. $\Delta \vec{x} \cdot \text{grad } \varphi > 0$ ist, und man den Schritt hinreichend klein wählt, ersetzt man die exakte Hesse-Matrix durch die Matrix

$$(IV.7) \quad (A)_{ij} = \sum_I \frac{\partial F(I)}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial F(I)}{\partial x_j}.$$

Die partiellen Ableitungen können hierbei in jedem Kanal numerisch als Differenzenquotiente zwischen eng benachbarten Parameterwerten berechnet werden. Wird mit dem nun nach

$$(IV.8) \quad \Delta \vec{x} = - (A)^{-1} \vec{f}(\vec{x}_n)$$

ermittelten Korrekturschritt eine Verringerung von φ erzielt, so geht das Programm zum nächsten Iterationsschritt über. Andernfalls wird kontrolliert, ob der Winkel zwischen $\Delta \vec{x}$ und $\vec{f}(\vec{x}_n) = \text{grad } \varphi(\vec{x}_n)$ einen kritischen Wert, der kleiner als 90° gewählt sein muß (hier konkret 45°), nicht überschreitet. Liegt der Winkel unter der Schwelle, so ist der Mißerfolg auf eine zu große Schrittweite zurückzuführen, und es wird der Korrekturvektor so lange wiederholt durch 2 dividiert bis eine Verbesserung der Anpassung erzielt ist und zur nächsten Iteration übergegangen wird. Liegt der Winkel über dem Schwellwert, so wird auf der Hauptdiagonalen von (A) ein fester Wert addiert, was zu einer Drehung von $\Delta \vec{x}$ auf den Gradienten zu führt, und Gleichung (IV.8) erneut gelöst.

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn sich die Parameter von ihren letzten Werten um weniger als einen festen Bruchteil unterscheiden.

IV. 1.2. Das Unterprogramm zur Simulation der Spektren

Die Aufgabe des Unterprogrammes MODEL ist es, dem LSQF-Programm die theoretischen Werte $F(I)$ der anzupassenden Funktion an den Stützstellen, d. h. die Inhalte der Flugzeitkanäle, zu liefern. Es muß also aus dem angenommenen Streugesetz das unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens und des Zusammenhangs zwischen Energie und Flugzeit resultierende Flugzeitspektrum berechnen. Das zu diesem Zweck erstellte Programm ist im Anhang aufgelistet.

Als Ausgangspunkt der Rechnung dient das Streugesetz (II.2.37), das die magnetische Streuung beschreibt. Zusätzlich wird noch ein gaußförmiger Anteil ohne Formfaktor vorgesehen. Die Gründe hierfür sind heuristischer Natur. Prinzipiell würde man von Seiten der nuklearen Streuung auch bei Positionierung der Detektoren zwischen den Braggreflexen der Probe wegen der inkohärenten Streuung einen δ -förmigen Beitrag erwarten. Man darf aber nicht damit rechnen, daß das Programm in der Lage sein wird, diesen Anteil vom magnetischen eindeutig zu trennen, und wird deswegen nur darauf abzielen können, die Flanken der elastischen Linie so gut wie möglich zu beschreiben. Hierbei erweisen sich in vielen Fällen die Flanken des elastischen magnetischen Anteils in (IV.9) als zu breit, während die steileren Flanken der Gauß-Funktion eine deutlich bessere Anpassung liefern. Mögliche physikalische Gründe für das Auftreten eines solchen Anteils könnten die Streuung an niederenergetischen Phononen sein oder Aufspaltungen der KF-Zustände der SE^{3+} -Ionen, die im kubischen Feld Multipletts sind, hervorgerufen durch statistische Kristallfehler.

Die Anpaßfunktion wird somit durch folgende Parameter festgelegt:

- 1.) Intensität ELAH und Breite ELAB der gaußförmigen elastischen Linie
- 2.) Intensität ELAQH und Breite ELAQB der elastischen magnetischen Linie
- 3.) Ein konstanter Untergrund BCKGD
- 4.) Pro inelastischer magnetischer Linie (Index L) jeweils die drei Parameter Energieübertrag EI(L), Intensität H(L) und Breitenparameter GAM(L).

Die Energiegewinn- und Energieverlustlinien zu ein und demselben Energietransfer sind durch dieselben drei Parameter charakterisiert. Es können somit inelastische Linien zu maximal 5 Energietransfers angepaßt werden, da 20 Parameter zur Verfügung stehen. Da zur Bestimmung der KF-Parameter hier immer nur die relativen Intensitäten verschiedener Linien herangezogen werden, können die festen Vorfaktoren im Streugesetz (II.2.37) mit in den Intensitätsparameter eingehen. Dieser steht dann bis auf diesen Faktor für die Größe $p_2 \langle \chi \rangle \hat{j}_z \langle \chi \rangle^2$ in (II.2.37).

Mit den Bezeichnungen X für den Energietransfer, $QI = k_a$, $QF(I) = k_e$ im Kanal I und $FFK(I) = F(1/\vec{x})$ im Kanal I lautet die Anpaßfunktion somit

$$(IV.9) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dX} = \frac{QF(I)}{QI} \left[\frac{ELAH}{ELAB\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{X^2}{2ELAB^2}} + \frac{FFK(I)^2}{\frac{X}{1-e^{-X/k_B T}}} + \sum_{L=1}^{NP \leq 5} \frac{1-e^{-EI(L)/k_B T}}{EI(L)} \frac{H(L)}{\pi} \left\{ \frac{ELAQH}{k_B T} + \frac{1}{X^2 + ELAQB^2} + \frac{GAM(L)}{(X-EI(L))^2 + GAM(L)^2} + \frac{GAM(L)}{(X+EI(L))^2 + GAM(L)^2} \right\} \right]$$

Als Breitenparameter sollen der größeren Anschaulichkeit wegen in der LSQF-Prozedur die Halbwertsbreiten der Linien auftreten. Mit den im Unterprogramm MODEL benutzten Breitenparametern sind diese verknüpft durch

$$\begin{aligned}
 ELAB &= \frac{HWB(\text{elast. nuklear})}{2\sqrt{2\ln 2}} = \frac{HWB(\text{elast. nuklear})}{2,3548} \\
 ELAQB &= \frac{HWB(\text{elast. magn.})}{2} \\
 GAM(L) &= \frac{HWB(\text{incl. magnetisch (L)})}{2}
 \end{aligned}$$

Alle Energien und Halbwertsbreiten sind in meV einzusetzen.

Um das Flugzeitspektrum zu erhalten, muß (IV.9) mit dem Auflösungsvermögen des Instruments gefaltet und dann der Übergang von der Energie auf die Zeitskala durchgeführt werden.

Die verschiedenen Ursachen des Auflösungsvermögens wurden in Kap. III.2.2. beschrieben. Den größten Beitrag liefert die Breite des Chopperpulses. Auf Grund seiner Ausdehnung müßte man bei der Faltung den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Energie und Flugzeit berücksichtigen. Es wird deshalb ausgenutzt, daß die Form des Chopperpulses als Funktion der Zeit vorgegeben ist und zunächst ein Flugzeitspektrum berechnet wie es sich ergeben würde, wenn der Chopperpuls bei der gleichen Gesamtzahl durchgelassener Neutronen δ -förmig wäre. Anschließend werden die sich so ergebenden Kanalinhalt nach Maßgabe der auf die Fläche 1 normierten Pulsform umverteilt. Dieses Verfahren ist äquivalent dazu, mehrere zeitlich aufeinander folgende Flugzeitspektren, die jeweils von einem δ -Puls erzeugt werden, mit der durch die Form des Chopperpulses vorgegebenen Wichtung aufzusummieren. Man kann hierzu die Pulsform entweder einer Monitormessung entnehmen oder wie sich zeigt sehr gut durch eine Gaußverteilung approximieren. Für alle anderen Beiträge zum Auflösungsvermögen werden, um nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung zu einer zusammenfassenden Kenngröße zu gelangen, ebenfalls Gaußfunktionen angenommen, obwohl die wirklichen Auflösungsfunktionen andere Gestalt haben, z. B. Rechteckform als Funktion der Zeit für die Kanalbreite und die Länge der Sehne als Funktion der Höhe eines Kreissegments für die Detektordurchmesser. Dabei wird jeweils die Halbwertsbreite gleich dem Energieintervall gewählt, das aus der Kanalbreite, dem Detektordurchmesser bzw. den Probenabmessungen resultiert.

Das Auflösungsvermögen ist eine Funktion der Endenergie der Neutronen und wird deshalb für jeden Kanal I durch die Größe SIG(I) gekennzeichnet. SIG(I) ergibt sich für die Endenergie EN(I) aus den Breitenparametern der Einzelbeiträge

DEO für die Einfallsenergie,

$$DFLW(I) = 2 \sqrt{\left(\frac{DPR \sin \Theta}{FLW}\right)^2 + \left(\frac{DDET}{FLW}\right)^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2\ln 2}} EN(I)$$

für die Beiträge der Probenbreite DPR und des Detektordurchmessers DDET zum Flugweg FLW = d_{PD} und

$$DFLZ(I) = \frac{2}{2\sqrt{2\ln 2}} \frac{DTIM}{t_{PD}} EN(I) = 2 DTIM \sqrt{EN(I)}^3 / (FLW \cdot 2286,44)$$

für den Beitrag der Kanalbreite DTIM zur Gesamtflugzeit d_{PD} von der Probe zum Detektor zu

$$(IV.10) \quad SIG(I) = \sqrt{DEO^2 + DFLZ(I)^2 + DFLW(I)^2}$$

Die Auflösungsfunktion für den Energieübertrag X im Kanal I lautet dann

$$\frac{1}{SIG(I)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-X(I))^2}{2SIG(I)^2}}$$

$X(I)$ ist der mittlere Energieübertrag im Kanal I .

Um die differentielle Intensität $N(X(I))$ der gestreuten Neutronen pro Energieintervall als Funktion der Endenergie zu erhalten, hat man das Integral

$$(IV.11) \quad N(X(I)) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dX} \cdot \frac{1}{SIG(I)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-X(I))^2}{2 SIG(I)^2}} dX$$

zu berechnen.

Für den nuklearen Anteil der Streuung führt auf Grund einer Gaußform die Faltung wieder zu einer Gaußkurve mit dem neuen, nunmehr kanalabhängigen Breitenparameter

$$GABR(I) = \sqrt{ELAB^2 + SIG(I)^2}.$$

Für die magnetischen Beiträge ist die Faltung analytisch nicht möglich und muß deshalb numerisch ausgeführt werden. Die Integration erfolgt über ein Intervall

$X(I) - 5 SIG(I) \leq x \leq X(I) + 5 SIG(I)$ in Schritten, die entweder zu $SIG(I)/2$ (das Integral über die Auflösungsfunktion allein gibt dann bis auf einen Fehler von 10^{-7} den Wert 1), oder wenn die Strukturen des Streugesetzes schmalere sind als die Auflösungsfunktion, d. h. wenn $\frac{GAM(L)}{2}$ bzw. $\frac{ELAQB}{2} \leq \frac{SIG(I)}{2}$ ist, zu $ELAQB/2$ bzw. $GAM(L)/2$ gewählt werden.

Ist jedoch die Struktur sehr schmal gegen die Auflösung ($ELAQB$ bzw. $GAM(L) \leq \frac{SIG(I)}{4}$), so kann man die Auflösungsfunktion im Bereich der Spektrallinie als eine Konstante vor das Integral ziehen und der Beitrag wird damit

$$N(X(I)) = \left(\frac{ELAQB}{\text{oder } H(L)} \right) \cdot \frac{1}{SIG(I)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X(I)-X(I))^2}{2 SIG(I)^2}} FFK^2 \frac{QF(I)}{QI},$$

so daß für diese Linie keine Faltung ausgeführt werden muß. Die Werte von QF und FFK werden, da sie im Bereich der Auflösung nur wenig variieren, bei der Faltung als Konstanten betrachtet, erhalten aber von Kanal zu Kanal jeweils einen neuen Wert.

Nach Beendigung der Faltung erhält man den Inhalt eines Kanals, indem man die differentielle Intensität $N(X(I))$ mit der energetischen Breite des Kanals $EINC(I) = \frac{dX}{dt} \cdot DTIM$ und einem Korrekturfaktor für die Detektorempfindlichkeit und die Eigenabsorption der Probe bei der Endenergie $EN(I)$ multipliziert.

Sind die Strukturen von $N(X(I))$ schmalere als die energetische Breite des betrachteten Kanals, würde man möglicherweise Intensität verlieren. Aus dem gleichen Grund wie bei der Faltung sollte deshalb $EINC(I) \leq SIG(I)/2$ sein. Andernfalls wird der Kanal in Teilintervalle zerlegt und für diese die Faltung einzeln ausgeführt und anschließend summiert.

Zuletzt erfolgt die eingangs erwähnte Umverteilung gemäß der Chopperpulsform.

Zwei weitere Versionen des Unterprogrammes `MODEL`, die nach demselben Schema arbeiten, dienen zum einen der Anpassung nur der elastischen Anteile, wobei noch ein Energieübertrag als Fitparameter die genaue Bestimmung der Lage der Linie ermöglicht, zum anderen der Errechnung des Flugzeitspektrums aus einem Streugesetz der Form (II.2.38) für Linien, deren Breiten statistischen Ursprungs sind.

Mit Hilfe eines Wichtungsfaktors $WEIGHT(I)$, der für jeden Kanal entweder 0 oder 1 gesetzt wird, kann man aus dem Spektrum bestimmte Bereiche zur Anpassung herausgreifen.

IV. 1.3. Gang eines Fits

Die Auswertung eines Spektrums erfolgt in 5 Schritten:

- 1.) Es wird die Leermessung von der Messung abgezogen und das Spektrum auf einen willkürlich gewählten Gesamtfluß der einfallenden Neutronen normiert, damit die Ergebnisse später quantitativ mit Messungen an derselben Probe bei anderen Temperaturen verglichen werden können. Das gleiche geschieht mit der Vanadiummessung, die einerseits der relativen Normierung der Detektorempfindlichkeiten dienen kann, vorwiegend aber für Schritt 2.) benötigt wird.
- 2.) Die elastischen Linien der Vanadiummessung werden mit Hilfe eines Anpaßprogramms ähnlich den in IV.1 + 2 beschriebenen gefittet, wobei als Fitfunktion eine Gaußkurve als Funktion der Zeit gewählt wird. Hierdurch ermittelt man die Lage der elastischen Linien bis auf ein Zehntel eines Kanales. Daraus wird nach (III.2.1) die Energie E_1 berechnet. In diesem Schritt erhält man auch die Halbwertsbreiten der elastischen Linien, ausgedrückt in μs . Diese sind ein Maß für die Summe aller Beiträge zum Auflösungsvermögen, da die elastische Streuung an Vanadium keine intrinsische Linienbreite aufweist.
- 3.) Zur Ausführung der Anpassung nach IV.1 + 2 benötigt man die Unschärfe der Einfallsenergie und die Breite des Chopperpulses. Erstere kann prinzipiell aus der Geometrie des Monochromators und dem Größen/Abstandsverhältnis der Probe vom Monochromator bestimmt werden, die Breite des Chopperpulses könnte man aus der Monitormessung durch Berücksichtigung der Monitordicke erhalten. Als genaueres Verfahren bietet sich eine Anpassung an die unter 2.) ermittelten Halbwertsbreiten an.

Es seien b_i die Halbwertsbreite der elastischen Linie i -ter Ordnung der Vanadiummessung, b_{Ch} die Halbwertsbreite des Chopperpulses, α die relative Unschärfe der Einfallsenergie, β der relative Fehler des Flugweges und t_{CDi} die Flugzeit der Neutronen der i -ten Ordnung vom Chopper über die Probe zum Detektor. Der Chopperpuls kann für Neutronen niedriger Geschwindigkeit wegen des in Kap. III.2.2. beschriebenen Effektes schmaler sein als für Neutronen höherer Ordnung. Es gilt aber für jede Ordnung der Zusammenhang

$$b_i^2 = b_{Ch}^2 + \frac{\alpha^2}{4} t_{CDi}^2 + \beta^2 t_{CDi}^2.$$

Wählt man zunächst zwei höhere Ordnungen aus, für die b_{Ch} konstant ist, so kann man über

$$\frac{\alpha^2}{4} + \beta^2 = \frac{b_i^2 - b_j^2}{t_{CDi}^2 - t_{CDj}^2}$$

den Gesamtfehler aus primärer Unschärfe und Flugwegunschärfe bestimmen. Setzt man dies für die 1. Ordnung ein, so erhält man die Chopperpulsbreite für E_1 als

$$b_{Ch1}^2 = b_1^2 - \left(\frac{\alpha^2}{4} + \beta^2\right) t_{CD1}^2.$$

Da die Abmessungen der Probe und des Detektors genau bekannt sind, kennt man β und damit auch α und die gesuchte Größe der primären Unschärfe αE_1 . Da im Fit die Pulsbreite b_{Ch1} an der Probe benötigt wird, muß man zur so ermittelten Pulsbreite b_{Ch1} noch die durch die energetische Streuung bedingte Verbreiterung auf dem mit der Geschwindigkeit v_1 durchflogenen Weg d_{CP} vom Chopper zur Probe nach

$$CHT^2 = b_{Ch1}^2 + \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{d_{CP}}{v_1} \right)^2$$

hinzufügen.

- 4.) Mit den nun bekannten Kenngrößen des Instruments wird im nächsten Schritt die elastische Linie der eigentlichen Messung an die elastischen Beiträge des Streugesetzes angepaßt, wobei noch ein Energieübertrag als Parameter zur Verfügung steht. Hiermit wird wiederum die exakte Lage der elastischen Linie bestimmt, die auf Grund der Probendicke bis zu einem Kanal von der der Vanadiummessung abweichen kann.

Das Programm ist keinesfalls in der Lage, die gauß- und lorentzförmigen Anteile der elastischen Linie eindeutig voneinander zu trennen. Dieser Schritt kann deshalb nur dem Zweck dienen, zum einen die Lage der elastischen Linie genau zu bestimmen und zum anderen die Parameter der elastischen Beiträge so zu finden, daß die Flanken der elastischen Linie gut beschrieben werden, um die Intensitäten naheliegender inelastischer Linien möglichst exakt zu erhalten.

- 5.) Im letzten Schritt werden die inelastischen Linien angepaßt, wobei die Parameter der elastischen Anteile festgehalten werden.

IV. 1.4. Genauigkeit der Anpassung

Eine Quelle der Fehler der Anpaßparameter für die Energieüberträge, Intensitäten und Linienbreiten liegt in der statistischen Natur der Experimente begründet. Da allerdings die Linien stets viele Kanäle breit sind, gelingt die Festlegung dieser Parameter mit hoher Präzision. Das LSQF-Programm besitzt eine Option, die angibt, in welchen Toleranzen jeder Parameter bei gleichzeitiger kompensierender Änderung der anderen variiert werden kann, ohne daß die Summe der quadratischen Abweichungen mehr als auf Grund der Statistik zulässig vergrößert wird. Einen schwierigen Fall stellt z. B. das System $HoPb_3$ dar, wo zwei Linien einander weit überlappen (siehe Abb. III.16). Ändert man hier einen Parameter eines Überganges, so ändern sich damit alle 3 Parameter der anderen Linie. Selbst hier liegen die vom Programm zugelassenen Variationsbereiche für die Energietransfers innerhalb $\pm 0,05$ meV bei Energieüberträgen von 2,3 meV bzw. 3,14 meV, für die Gesamtintensität beider Linien innerhalb ± 3 % und für die einzelnen Linienbreiten jeweils innerhalb ± 5 %.

Eine weitaus größere Fehlerquelle stellt das Auflösungsvermögen des Instruments dar. Da es eine eindeutige Entscheidung verhindert, ob eine experimentell beobachtete breite Linie auf einen einzigen Übergang großer intrinsischer Breite oder auf mehrere energetisch dicht benachbarte schmalere Übergänge zurückzuführen ist, entsteht bereits in der Wahl der Anpaßfunktion eine Unsicherheit. Andererseits wird auch das LSQF-Programm, da es stets nur ein relatives Minimum der Abweichungsquadrate aufzusuchen vermag, beim Versuch, mehrere Übergänge an eine experimentelle Linie anzupassen, je nach Wahl der Ausgangswerte der Fitparameter zu verschiedenen Endresultaten führen, so daß die Anpassung von mehr als einem Übergang nicht zu signifikanten Ergebnissen führt. Ebenso problematisch ist die Anpassung von Linien, die mit der elastischen Linie überlappen. Hier kann insbesondere die Intensität der inelastischen Linie unsicher werden, je nachdem wie die gauß- bzw. lorentzförmigen Anteile der elastischen Linie relativ zueinander gewählt werden, da eine Lorentzfunktion wesentlich langsamer abklingt als eine Gaußfunktion (ca. 1,48-fache Fläche bei gleichem Maximalwert und gleicher Halbwertsbreite).

Als Kriterium für die Richtigkeit der Anpaßfunktion kann ein Vergleich mit der Statistik herangezogen werden. Wurden im i-ten Kanal V_i Neutronen registriert, so ist die erwartete

Schwankung $\sqrt{Y_i}$. Hätte man die exakte Anpassfunktion gefunden, die im i-ten Kanal den theoretischen Inhalt F_i liefert, sollte der Ausdruck

$$A = \frac{\sum |F_i - Y_i|}{\sum Y_i}$$

summiert über die Kanäle, an welche die Anpassung vorgenommen wird, etwa gleich groß sein wie der entsprechende von den statistischen Schwankungen herrührende

$$B = \frac{\sum \sqrt{Y_i}}{\sum Y_i}$$

Hierbei ist zu beachten, daß, wenn ein auf einen bestimmten Gesamtfluß normiertes Spektrum gefittet wird, der Ausdruck A normierungsunabhängig ist, während B durch die Normierung verändert wird und deshalb immer auf die tatsächlich gemessenen Kanalinhalt zu beziehen ist. Für $A/B = 1$ hat der Fit die durch die Statistik vorgegebene Qualitäts-grenze erreicht und man kann davon ausgehen, daß eine andere Wahl der Fitfunktion keine neuen Informationen zu liefern vermag.

Als Beispiel sei wieder das System HoPb_3 aufgegriffen. Aus den Energieüberträgen und den relativen Intensitäten der Linien kann mit Hilfe der in Kap. II.1 dargestellten theoretischen Grundlagen geschlossen werden, daß bei 10K jede der beiden Linien im wesentlichen von einem Übergang herrührt, wo hingegen bei 5K jeweils drei Teilübergänge zu jeder Linie beitragen (siehe Kap. IV.3. Diskussion). In der Tat ergibt sich das Verhältnis A/B für die Messung bei 10K zu 0,96, während bei 5K der entsprechende Wert 1,39 wird. Werte in diesem Bereich wurden auch für alle anderen numerischen Anpassungen erreicht, so daß die Fits im Rahmen der statistischen Qualität der Experimente als richtig anzusehen sind.

IV. 1.5. Auswahl der zugehörigen KF-Parameter

Auf Grund der Kenntnis aller prinzipiell möglichen KF-Niveauschemata und der Übergangsmatrixelemente $\langle \Gamma_j | \hat{J}_z | \Gamma_i \rangle^2$ (siehe Kap. II) können die KF-Parameter x und W bzw. B_4 und B_6 eindeutig festgelegt werden, wenn man mehrere Übergänge beobachtet und deren relative Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen kann. Es zeigte sich in allen untersuchten Fällen, daß, wenn mit den Werten der Energieüberträge allein mehrere Paare von Parametern aus verschiedenen Bereichen von x möglich gewesen wären, anhand der relativen Intensitäten stets eines sich als das eindeutig beste erwies. Die Bestimmung von Absolutwerten des Streuquerschnitts ist dann nicht erforderlich.

Die Genauigkeit der KF-Parameter ist seitens der Messung durch die Präzision der angepaßten Energieüberträge $EI(L)$ bestimmt. Bei der Festlegung der unter den Resultaten (Kap. IV.2.2) angegebenen Werte wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde aus dem Verhältnis zweier beobachteter Energieüberträge $EI(L)/EI(L')$ durch Vergleich mit den theoretisch möglichen Werten x berechnet. Da sich in allen hier aufgetretenen Fällen dieses Verhältnis als Funktion von x rasch änderte, resultierte aus der Genauigkeit der $EI(L)$ stets ein Fehler $\Delta x < 0,02$. Danach wurde W anhand der absoluten Werte der Energieüberträge berechnet.

Ein Fehler prinzipieller Art kann durch die Änderung der Energieüberträge im Falle überlappender Linien zustande kommen (siehe Kap. II.2.7). Dieser Effekt hängt auf komplexe Weise vom gesamten Niveauschema ab und kann größenmäßig die Fitpräzision deutlich überschreiten. Er wurde bei den Festlegungen der KF-Parameter nicht berücksichtigt, weshalb deren Fehler durchaus größer sein können als oben angegeben. Daher soll in Kapitel IV.2.2 auf eine Fehlerbereichsangabe im einzelnen verzichtet werden.

IV. 2. Die Resultate der Anpassung und die KF-Parameter

IV. 2.1. Vorbemerkungen

Die Spektren der Pr-Systeme wurden zum Teil nicht der beschriebenen LSQF-Prozedur unterzogen, weil bei diesen Messungen kein Untergrund abgezogen werden konnte. Bei den Messungen an den Systemen PrTl_3 und PrPb_3 wurde wegen begrenzter Meßzeit auf die Ausführung einer Leermessung verzichtet, bei PrIn_3 wurde sie nur für eine Einfallensenergie ausgeführt. Da für Pr die Übergangsmatrixelemente unabhängig von x sind, reichten die so gewonnenen Ergebnisse zur Festlegung der KF-Parameter vollständig aus.

Bei einigen Experimenten an $(\text{La, Pr})\text{Tl}_3$ und $\text{Pr}(\text{In, Tl})_3$ konnten Messung und Untergrund nicht auf den Gesamtfluß normiert werden, da das Instrument IN 7 zum Zeitpunkt dieser Experimente noch nicht über einen Monitor verfügte und der Neutronenfluß durch häufige gewitterbedingte Stromausfälle stark schwankte. In diesen Fällen wurden die Energieüberträge bestimmt, indem nach Augenmaß eine mittellnde Kurve durch die Punkte des Spektrums gelegt und an den Stellen der Maxima der Linien die Energieüberträge nach Gleichung (III.2.2) berechnet wurde. Diese Methode soll im folgenden kurz als Berechnung "von Hand" bezeichnet werden.

Die in der LSQF-Prozedur ermittelten Intensitäten sind stets als Relativwerte innerhalb der Messungen an einer Probe zu verstehen. Da die Proben zum Teil stark absorbieren, mußten sie für das Experiment zerkleinert werden. Unterschiedliche Größen der so entstandenen Teilstücke lassen die Berücksichtigung der Absorption nur näherungsweise zu. Ferner wurden bei den Proben mit der stärksten Absorption stets nur Teile der Probenmassen verwendet. Die dadurch erforderlichen Wägungen hätten längere Aufenthalte der leicht oxydierenden Proben an Luft zur Folge gehabt. Da andererseits die Absolutbestimmung des Streuquerschnitts nur dann eine Zusatzinformation geliefert hätte, wenn sie mindestens auf einen Faktor 2 genau gewesen wäre, wurde davon abgesehen.

Die in die Niveauschemata eingezeichneten senkrechten Linien kennzeichnen die beobachteten Übergänge. Hier werden auch solche Übergänge wiedergegeben, deren Parameter nicht mit dem LSQF-Programm angepaßt, sondern "von Hand" abgeschätzt wurden.

Alle Angaben über Linienbreiten sind als volle Halbwertsbreiten zu verstehen.

IV. 2.2. Die Ergebnisse

1.) PrIn_3 (Spektren Abb. III.7)

Die Energieüberträge wurden durch Berechnung "von Hand" bestimmt. Sie ergaben sich zu

$$E_1 = 8,7 \text{ meV}$$

$$E_2 = 6,5 \text{ meV}$$

$$E_3 = 4,4 \text{ meV}$$

Das Auftreten einer einzigen Linie bei tiefen Temperaturen bei insgesamt drei beobachteten Übergängen legt durch Vergleich mit dem x-W-Diagramm (Abb.II.2) Γ_1 als Grundzustand fest, die Linie entspricht dem Übergang $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$. Die 4,4-meV-Linie wird durch ihr festes Intensitätsverhältnis zur 6,5-meV-Linie bei 70K und 125K als der Übergang $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$ identifiziert, wobei Γ_5 dann zwischen Γ_4 und Γ_3 liegen muß. Die KF-Parameter ergeben sich damit zu

$$x = -0,66$$

$$B_4 = -2,53 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$$

$$W = 0,230 \text{ meV}$$

$$B_6 = 6,21 \cdot 10^{-5} \text{ meV}$$

und das zugehörige Niveauschema zeigt Abb. IV.1.

Die Breite der 8,7-meV-Linie wurde für die 5K-Messung abgeschätzt, für die Messungen bei 70K und 125K mit Hilfe des LSQF-Verfahrens ermittelt. Die Ergebnisse sind auf Grund schlechter Statistik der Leermessung nicht sehr zuverlässig. Die erhaltenen Werte sind:

5K	$0,95 \pm 0,05$
70K	$1,27 \pm 0,05$
125K	$1,42 \pm 0,05$

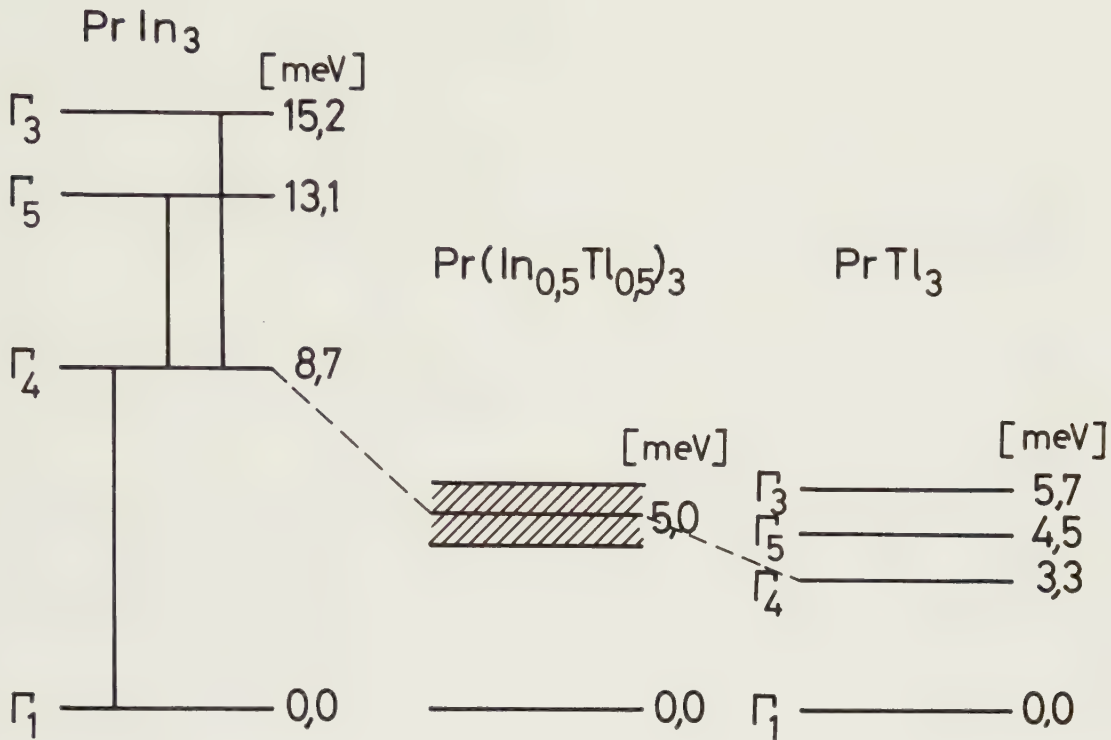


Abb. IV.1 Niveauschemata von Pr^{3+} in PrIn_3 und PrTl_3 und der an $\text{Pr}(\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5})_3$ beobachtete Übergang mit seiner Halbwertsbreite bei 2 K

2.) PrTl_3 (Spektren Abb. III.8)

Die Berechnung der Energieüberträge erfolgte "von Hand". Es wurden folgende Werte gefunden:

$$E_1 = 3,3 \text{ meV}$$

$$E_2 = 2,4 \text{ meV}$$

$$E_3 = 1,2 \text{ meV}$$

Auch hier ergibt sich, analog zu PrIn_3 , Γ_1 als Grundzustand. Das Intensitätsverhältnis der 1,2-meV-Linie zu der die 3,3-meV- und 2,4-meV-Übergänge zusammenfassenden Linie von ca. 0,3 auf der Energiegewinnseite der Neutronen in dem bei 50K mit 4,53 meV Einfallensenergie gemessenen Spektrum, identifiziert diesen Übergang als $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_4$ mit Γ_5 zwischen Γ_4 und Γ_3 wie in PrIn_3 . Die KF-Parameter sind für PrTl_3

$$x = -0,61$$

$$B_4 = -8,04 \cdot 10^{-4} \text{ meV}$$

$$W = 0,079 \text{ meV}$$

$$B_6 = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ meV}.$$

Das Niveauschema zeigt Abb. IV.1.

Die Linienbreite wurde für die 3,3-meV-Linie bei 25K zu $0,50 \pm 0,05$ meV abgeschätzt.

- 3.) $\text{La}_{0.5} \text{Pr}_{0.5} \text{Tl}_3$ und $\text{La}_{0.825} \text{Pr}_{0.175} \text{Tl}_3$ (Spektren Abb. III.9 und III.10)
Die Spektren der 50%igen Probe wurden mit dem LSQF-Programm angepaßt. Die Parameter der Linien ergaben sich zu

Temperatur der Messung	Energieübertrag (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
2K	3,08	73 000	1,08
26K	2,94	43 000	1,27

Eine Anpassung der bei 26K das "Tal" zwischen der elastischen und der inelastischen Linie auffüllenden Streuung war nicht möglich. Zusammen mit der Tendenz des Parameters für den Energieübertrag zu kleineren Werten deuten sich hier aber noch weitere Übergänge an.

Die Messung an der 17,5%igen Probe bei 2K zeigte einen Übergang mit dem Schwerpunkt bei 3,3 meV Energieübertrag und einer zu $0,7 \pm 0,05$ meV abgeschätzten Halbwertsbreite. Zu den KF-Parametern und den Niveauschemata siehe Diskussion Kap. IV.3.1.

- 4.) $\text{Pr}(\text{In}_{0.5} \text{Tl}_{0.5})_3$ (Spektren Abb. III.11)
Es wurde nur eine Linie großer Breite gefunden, die nicht weiter aufgelöst werden konnte. Sie wurde mit Hilfe des LSQF-Programmes angepaßt. Die Intensitäten können nicht verglichen werden, da der Fit bei 2K auf der Energieverlustseite der 2. Ordnung, bei 50K und 80K auf der Energiegewinnseite der 1. Ordnung durchgeführt wurde. Die Werte der Parameter sind

Meßtemperatur	Energieübertrag (meV)	Linienbreite (meV)
2K	5,2	1,6
50K	5,1	2,8
80K	4,9	2,8

Der beobachtete Übergang ist mit seiner Breite bei 2K in Abb. IV.1 mit eingetragen.

Im übrigen soll auf dieses System in der Diskussion Kapitel IV.3.3 eingegangen werden.

- 5.) PrPb_3 (Spektren Abb. III.12)
Die beiden inelastischen Linien der Messung bei 2K wurden mit Hilfe des LSQF-Programmes angepaßt, um eine größere Genauigkeit für die Energieüberträge zu erzielen. Die Intensitäts- und Breitenparameter sind aber nicht sehr zuverlässig, da weder eine Leermessung zur Verfügung stand, noch eine Vanadiummessung zur Festlegung der Chopperpulsbreite und Unschärfe der Einfallsenergie. Die gefundenen Parameterwerte sind

Energieübertrag (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
1,67	29 500	0,65
2,49	10 600	0,44

Für die Linienform erwies sich eine Gaußfunktion als wesentlich besser als die funktionale Abhängigkeit nach Gleichung (II.2.37), was auf statistische Ursachen der Linienbreite schließen läßt. Daß die beiden Linien bei 20K nicht mehr getrennt sind, weist darauf hin, daß bei dieser Temperatur noch ein Übergang mittlerer Energie hinzukommt.

Aus diesen Informationen ergeben sich die KF-Parameter eindeutig zu

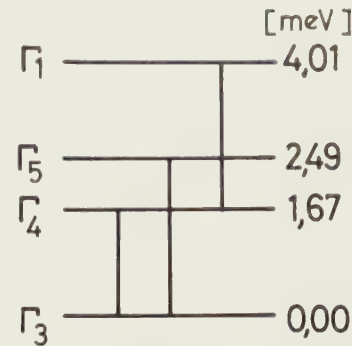


Abb.IV.2 Niveauschema von Pr^{3+} in PrPb_3

$$\begin{aligned} x &= 0,11 & B_4 &= -5,76 \cdot 10^{-5} \text{ meV} \\ W &= -3,19 \cdot 10^{-2} \text{ meV} & B_6 &= -2,25 \cdot 10^{-5} \text{ meV} \end{aligned}$$

Abb. IV.2 gibt das Niveauschema wieder.

6.) PrSn_3 (Spektren Abb. III.13 und III.14)

In diesem System konnte lediglich in der magnetisch geordneten Phase bei 3K eine Struktur gefunden werden. Der Energieübertrag betrug 1,5 meV. Die Breite der Linie ist ca. 0,5 meV. Bereits bei 6K, also noch in der geordneten Phase verschwand diese Linie nahezu vollständig. Bei 12K wurde nur noch eine stark verbreiterte elastische Linie beobachtet, deren Halbwertsbreite etwa 1 meV betrug.

Die bei 270K auf der Energiegewinnseite beobachtete Struktur bei 5,5 - 6,5 meV Energieübertrag (Abb. III.14) trat nur für Streuwinkel im Bereich zwischen $\theta = 36^\circ$ und $\theta = 52^\circ$ auf und hatte ihr Intensitätsmaximum bei $\theta = 45^\circ$. Aus dieser Winkelabhängigkeit geht eindeutig hervor, daß es sich um Phononen handelt und nicht um inelastische magnetische Streuung, wie von Murasik et al. (1976) vermutet, die wegen des Formfaktors bevorzugt unter kleinen Winkeln erfolgt.

Ein Niveauschema konnte anhand nur eines beobachtbaren KF-Überganges nicht bestimmt werden. Siehe auch Diskussion Kap. IV.3.1.

7.) HoIn_3 (Spektren Abb. III.15)

Die Anpassung lieferte folgende Parameter für die beobachteten Übergänge:

Meßtemperatur	Energieübertrag (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
15K	1,43	20 768	0,52
	3,22	15 731	0,46
35K	1,41	24 787	0,70
	3,20	10 111	0,32

Die Parameter der 1,4-meV-Linie bei 35K, insbesondere die Werte der Intensität und Linienbreite, sind mit Vorsicht zu betrachten, da sie stark vom Fit der Flanken der elastischen Linie abhängen.

Die KF-Parameter ergeben sich zu

$$x = 0,40$$

$$W = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$$

$$B_4 = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ meV}$$

$$B_6 = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ meV}$$

Das Niveauschema zeigt Abb. IV.3.

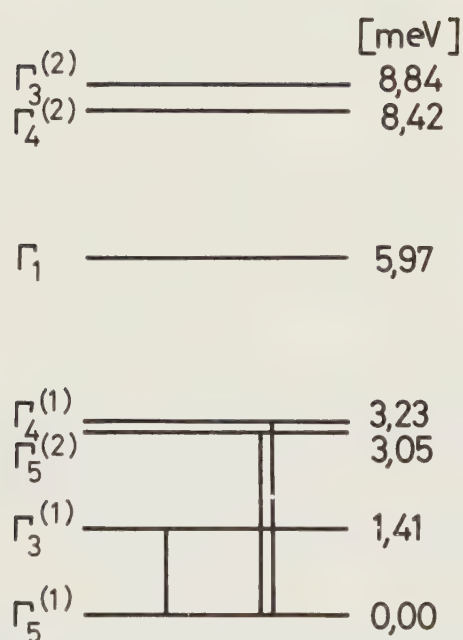


Abb. IV.3 Ho^{3+} in HoIn_3

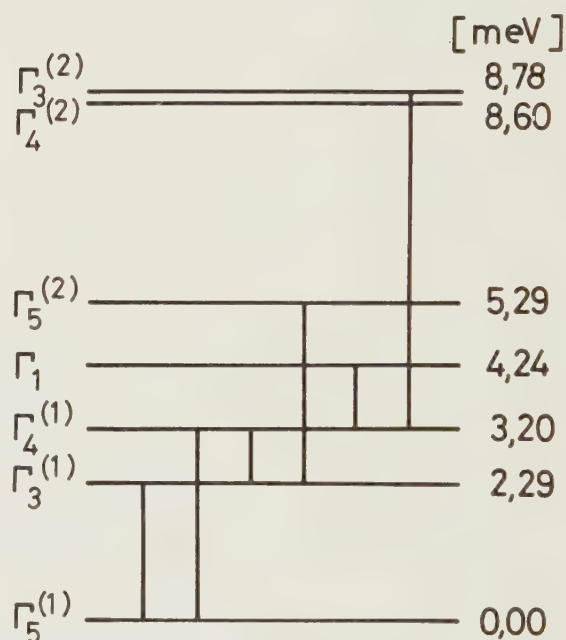


Abb. IV.4 Ho^{3+} in HoPb_3

8.) HoTl_3 (Spektren Abb. III.16)

Bei diesem System konnte keine auflösbare inelastische Linie beobachtet werden, sondern lediglich deutlich verbreiterte Flanken der elastischen Linie. Die intrinsische Breite der quasielastischen Streuung betrug ca. 0,8 meV.

9.) HoPb_3 (Spektren Abb. III.17)

Die durch Anpassung ermittelten Parameter der inelastischen Linien sind

Meßtemperatur	Energieübertrag (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
5K	2,36	361 955	0,94
	3,40	252 508	1,04
10K	2,29	232 567	0,79
	3,20	234 231	0,99
20K	Linien nicht mehr eindeutig trennbar		
50K			

Aus den Energieüberträgen und den relativen Intensitäten der beiden Linien bei 10K konnten die KF-Parameter eindeutig ermittelt werden

$x = 0,079$
 $W = 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$

$B_4 = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ meV}$
 $B_6 = 7,72 \cdot 10^{-7} \text{ meV}$

Als Linienform erwies sich eine Gaußfunktion besser im Vergleich zur Linienform nach Gleichung (II.2.37), was auf statistischen Ursprung der Linienbreite hinweist und mit den durch Diffraktionsmessungen nachgewiesenen Pb-Ausscheidungen erklärbar ist. Das entsprechende Niveauschema zeigt Abb. IV.4. Auf die Deutung der Energieüberträge und Intensitäten bei 5K wird in der Diskussion (Kap. IV.3.1) eingegangen. Daß die Linien bei 20K und 50K nicht mehr trennbar sind, liegt an den hinzukommenden Übergängen $\Gamma_3^{(1)} \rightarrow \Gamma_5^{(2)}$ und $\Gamma_3^{(1)} \rightarrow \Gamma_4^{(1)}$, $\Gamma_4^{(1)} \rightarrow \Gamma_1$, die energetisch zwischen den beiden Linien bzw. zwischen der elastischen und der 2,3-meV-Linie liegen.

10.) ErIn₃ (Spektren Abb. III.18)
Es wurden keine inelastischen Übergänge beobachtet. Die intrinsische Breite der elastischen Linie betrug 0,39 meV.

11.) ErTl₃ (Spektren Abb. III.19)
Die Anpassung lieferte folgende Werte für die Parameter der inelastischen Linien

Meßtemperatur	Energieübertrag (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
10K	3,50	143 650	0,64
30K	2,35	72 258	1,14
	3,51	90 095	0,66
50K	2,34	92 110	1,26
	3,53	62 061	0,72

Die am Instrument MAG 1 in Karlsruhe ausgeführte Messung zeigte, daß die hier mit 2,35 meV Energieübertrag auftretende Linie sich aus mehreren Übergängen zusammensetzt. Diese sind die im Niveauschema (Abb. IV.5) eingetragenen Übergänge $\Gamma_3^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$, $\Gamma_3^{(1)} \rightarrow \Gamma_6$ und $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_8^{(1)}$. Der Fitwert der Linienbreite für die 2,35-meV-Linie ist daher nicht signifikant. Die KF-Parameter sind

$x = 0,10$
 $W = -1,49 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$

$B_4 = -2,49 \cdot 10^{-5} \text{ meV}$
 $B_6 = -9,68 \cdot 10^{-7} \text{ meV}$

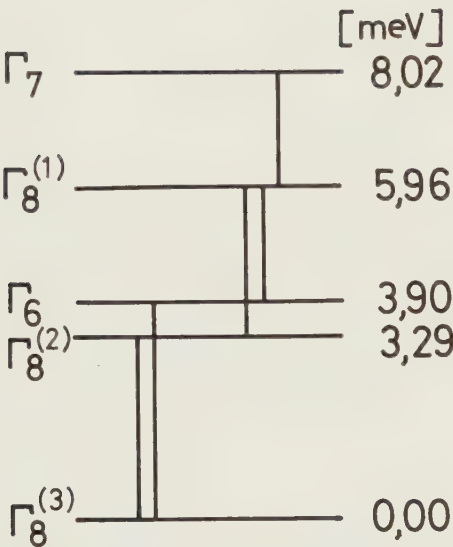


Abb. IV.5 Er^{3+} in ErTl_3

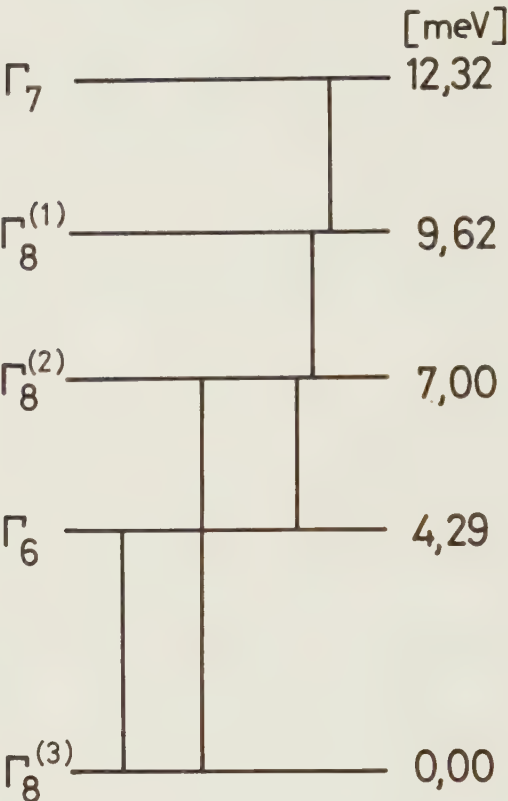


Abb. IV.6 Er^{3+} in ErPb_3

12.) ErPb_3 (Spektren Abb. III.20)
Die durch Anpassung erhaltenen Linienparameter sind

Meßtemperatur	Energieüberträge (meV)	Intensität	Linienbreite (meV)
5K	4,30	139 927	0,42
	7,00	140 455	0,53
35K	2,64	37 109	0,51
	4,28	155 930	0,90
	6,98	139 957	0,87
60K	2,61	66 353	0,67
	4,30	151 291	1,31
	6,99	115 441	1,12

Die resultierenden KF-Parameter sind

$$\begin{aligned} x &= 0,33 & B_4 &= -1,53 \cdot 10^{-4} \text{ meV} \\ W &= -2,79 \cdot 10^{-2} \text{ meV} & B_6 &= -1,35 \cdot 10^{-6} \text{ meV} \end{aligned}$$

Das Niveauschema zeigt Abb. IV.6.

Die 2,6-meV-Linie enthält die Übergänge $\Gamma_{g'}^{(2)} \rightarrow \Gamma_{g'}^{(1)}$ und $\Gamma_{g'}^{(1)} \rightarrow \Gamma_{g'}^{(0)}$, die 4,3-meV-Linie überdeckt mit ihrer Flanke noch den bei höheren Temperaturen auftretenden Übergang $\Gamma_{g'}^{(1)} \rightarrow \Gamma_{g'}^{(0)}$, so daß die Breitenparameter dieser Linien nicht signifikant sind.

IV. 3. Diskussion

Die Resultate der durchgeführten Untersuchungen werden unter folgenden Gesichtspunkten betrachtet:

- 1.) Die Übereinstimmung der magnetischen Eigenschaften und Daten zur Supraleitung mit den gefundenen Niveauschemata soll überprüft werden.
- 2.) Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten und ihre Ursachen werden diskutiert.
- 3.) Es wird versucht, die Größe der KF-Parameter aus den Wechselwirkungen der SE^{3+} -Ionen mit den Leitungselektronen zu deuten.

IV. 3.1. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

Zu den in dieser Arbeit untersuchten Systemen lag eine Vielzahl von Messungen der spezifischen Wärme, der Suszeptibilität und der supraleitenden Eigenschaften vor. Dabei stellte sich $PrSn_3$ als der schwierigste Fall heraus, und er soll deshalb separat betrachtet werden.

Die Systeme $HoIn_3$, $HoPb_3$ und $ErIn_3$ ordnen bei 11K, 3,7K bzw. 6K antiferromagnetisch (Nereson und Arnold 1970, Lethuillier 1973a und 1973b). Oberhalb der Ordnungstemperatur folgen ihre Suszeptibilitäten Curie-Weiss-Gesetzen (Buschow et al. 1969, Lethuillier 1972). Das effektive magnetische Moment entspricht dem des freien Ions. Dieses Verhalten steht in sehr gutem Einklang mit den hier bestimmten Niveauschemata. Wegen der magnetischen Grundzustände erhält man für die reziproke Suszeptibilität $\frac{1}{\chi}$ des Einzelions eine bis zu tiefsten Temperaturen nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur. Abb. IV.7 zeigt als Beispiel die aus dem gemessenen Schema berechnete $\frac{1}{\chi}$ -Kurve für $HoPb_3$.

Die Steigung entspricht dem Gesetz für die freien Ionen. Durch die Berücksichtigung der antiferromagnetischen Kopplung durch die in der Literatur (Lethuillier 1972) genannten paramagnetischen Curie-Weiss-Temperaturen erhält man somit quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen Suszeptibilitäten.

Ein wesentlich interessanteres magnetisches Verhalten weisen die Systeme $PrIn_3$, $PrTl_3$ und $PrPb_3$ auf. Sie zeigen bei tiefen Temperaturen Van-Vleck-artige Suszeptibilitäten (Bucher et al. 1968, Buschow et al. 1969). Das wird durch die unmagnetischen Grundzustände Γ_1 in $PrIn_3$ und $PrTl_3$ bzw. Γ_3 in $PrPb_3$ erklärt (siehe Abb. IV.1 und IV.2). Der Wert der konstanten Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ist durch die Van-Vleck-Suszeptibilität $2 \frac{(g\mu_B)^2 \langle \Gamma_1 | \hat{J}_z | \Gamma_4 \rangle^2}{E(\Gamma_4) - E(\Gamma_1)}$ gegeben (z. B. Kittel 1968). Die in dieser Arbeit ermittelten Niveauschemata beschreiben auch bei diesen Systemen das magnetische Verhalten quantitativ. Abb. IV.8 zeigt die berechnete Suszeptibilität von $PrIn_3$ mit den Meßwerten von Buschow et al. (1969). Die Suszeptibilitäten von $PrTl_3$ und $PrPb_3$ verlaufen völlig analog. Durch die kleineren Aufspaltungen erfolgt lediglich der Übergang zum Van-Vleck-Verhalten bei entsprechend tieferen Temperaturen. Schlüsse auf die Niveauschemata waren auch schon aus den zitierten Suszeptibilitätsmessungen und Messungen der spezifischen Wärme (van Diepen et al. 1971, Bucher et al. 1968, Bucher et al. 1972) gezogen worden. Das magnetische Verhalten legte den unmagnetischen Grundzustand nahe, die spezifische Wärme ermöglichte die Entscheidung zwischen Γ_1 und Γ_3 . Beide lieferten die Aufspaltungen $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$. Die angegebenen Werte fallen in ihren Fehlergrenzen mit den in dieser Arbeit bestimmten zusammen. Der Versuch, aus diesen Informationen KF-Parameter herzuleiten (Lethuillier 1972 und 1976a), lieferte allerdings zum Teil weit abweichende Werte, was nicht verwundert, da Suszeptibilität und spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

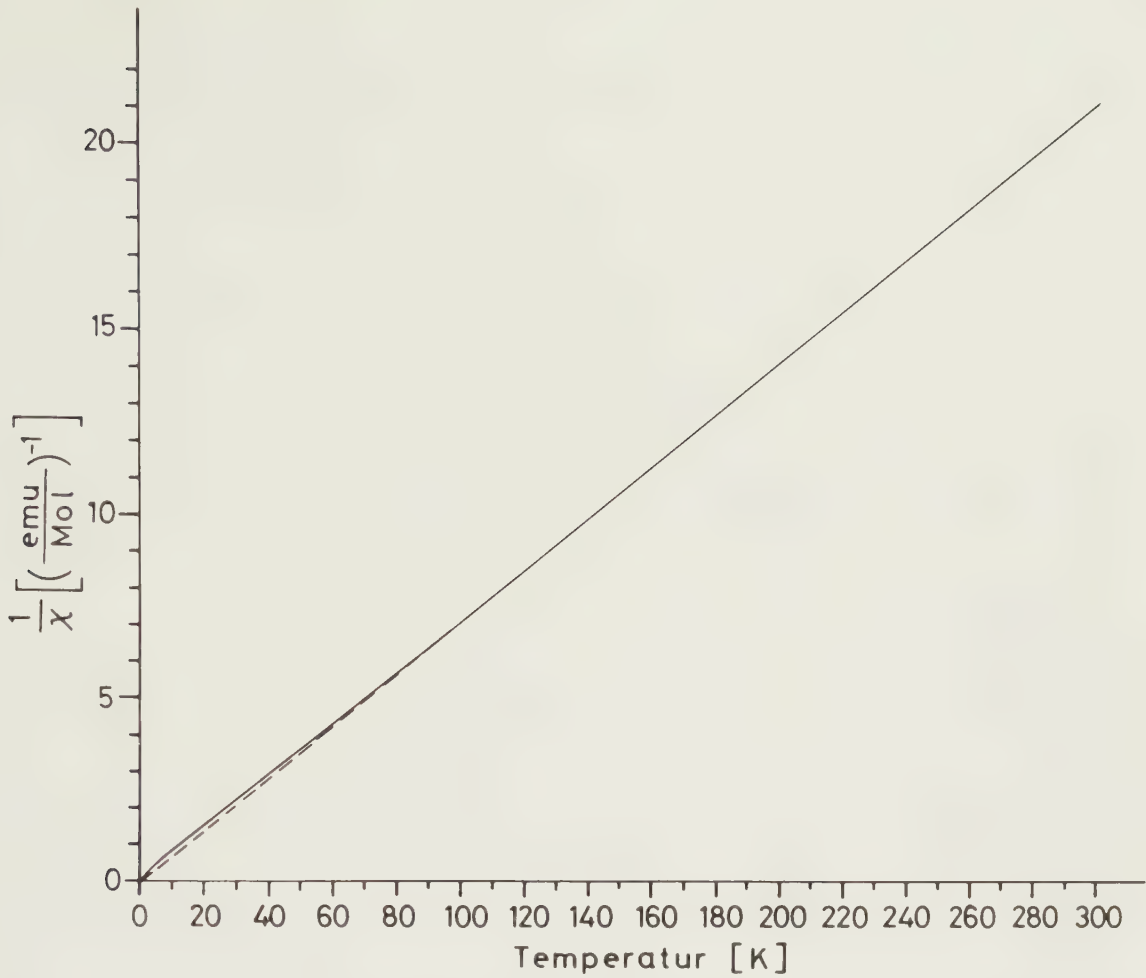


Abb. IV.7 Aus dem gemessenen Niveauschema
berechnete Suszeptibilität von HoPb_3

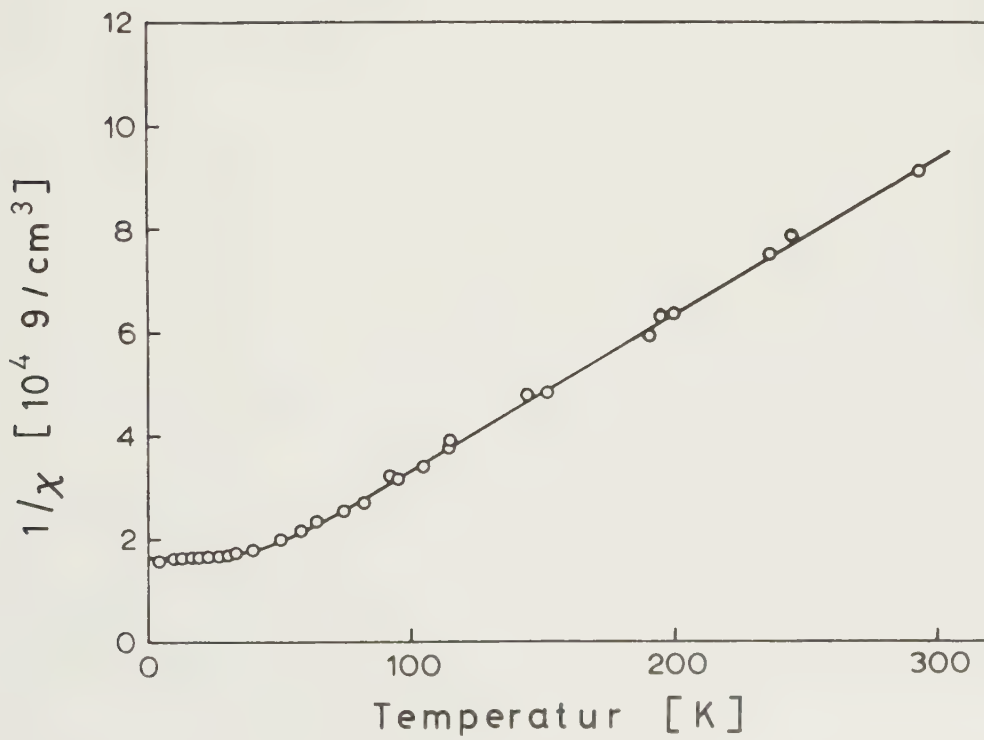


Abb. IV.8 Berechnete Suszeptibilität von PrIn_3
mit den Meßwerten von Buschow

fast ausschließlich von den tiefstliegenden Niveaus bestimmt werden. Die genaue Festlegung der Parameter erfordert dagegen auch die Kenntnis der Lage höherer Niveaus.

Die Verbindungen LaIn_3 , LaTl_3 und LaPb_3 sind Supraleiter. Für Zusätze von Pr wurde eine nicht mit der Theorie von Abrikosov und Gorkov (1961) für die Paarbrechung durch Spins beschreibbare Absenkung der Sprungtemperatur T_C mit zunehmender Pr-Konzentration gefunden (Bucher et al. 1969). Eine theoretische Erklärung, die von der Annahme eines unmagnetischen Grundzustandes ausgeht und die Paarbrechung auf Van-Vleck-Momente zurückführt, gaben Keller und Fulde (1971). Die Anwendung dieser Theorie setzt die Kenntnis des Pr^{3+} -Niveauschemas voraus. Da nur die stark verdünnten Systeme supraleitend sind, mußte kontrolliert werden, ob die KF-Parameter von der Pr-Konzentration unabhängig und somit von den konzentrierten auf die verdünnten Systeme übertragbar sind. Hierzu dienten die Messungen an $(\text{La}, \text{Pr}) \text{Tl}_3$ (siehe Kap. IV.2.2). Wenngleich aus Intensitätsgründen nicht mehr mehrere Übergänge klar aufgelöst werden konnten, legt doch die mit der konzentrierten Probe übereinstimmende Lage der bei tiefen Temperaturen beobachteten Linie eine weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit der KF-Aufspaltungen der Pr^{3+} -Ionen nahe. Daß die beobachtete Linienbreite bei der 50%igen Probe größer ist als bei der 17,5%igen, zeigt einen gewissen Einfluß der statistischen Besetzung der übernächsten Nachbarplätze mit La und Pr. Im wesentlichen kann man also offenbar bei $(\text{La}, \text{Pr}) \text{Tl}_3$ die KF-Parameter von der konzentrierten Probe auf die verdünnten übertragen. Damit ist die Beschreibung der T_C -Absenkung nach Keller et al. (1971) gesichert. Es ist zu vermuten, daß auch für die Systeme $(\text{La}, \text{Pr}) \text{Pb}_3$ und $(\text{La}, \text{Pr}) \text{In}_3$ die in dieser Arbeit bestimmten KF-Parameter auf die verdünnten Systeme übertragbar sind, da sowohl die Supraleit-Eigenschaften als auch die spezifische Wärme an verdünnten Proben in ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesen Parametern stehen. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment zeigt eine Rechnung von Keller et al. (1971) für $(\text{La}, \text{Pr}) \text{Pb}_3$ (Abb. IV.9). Hier wurde zwar $\sqrt{1}$ anstatt $\sqrt{3}$ als Grundzustand angenommen,

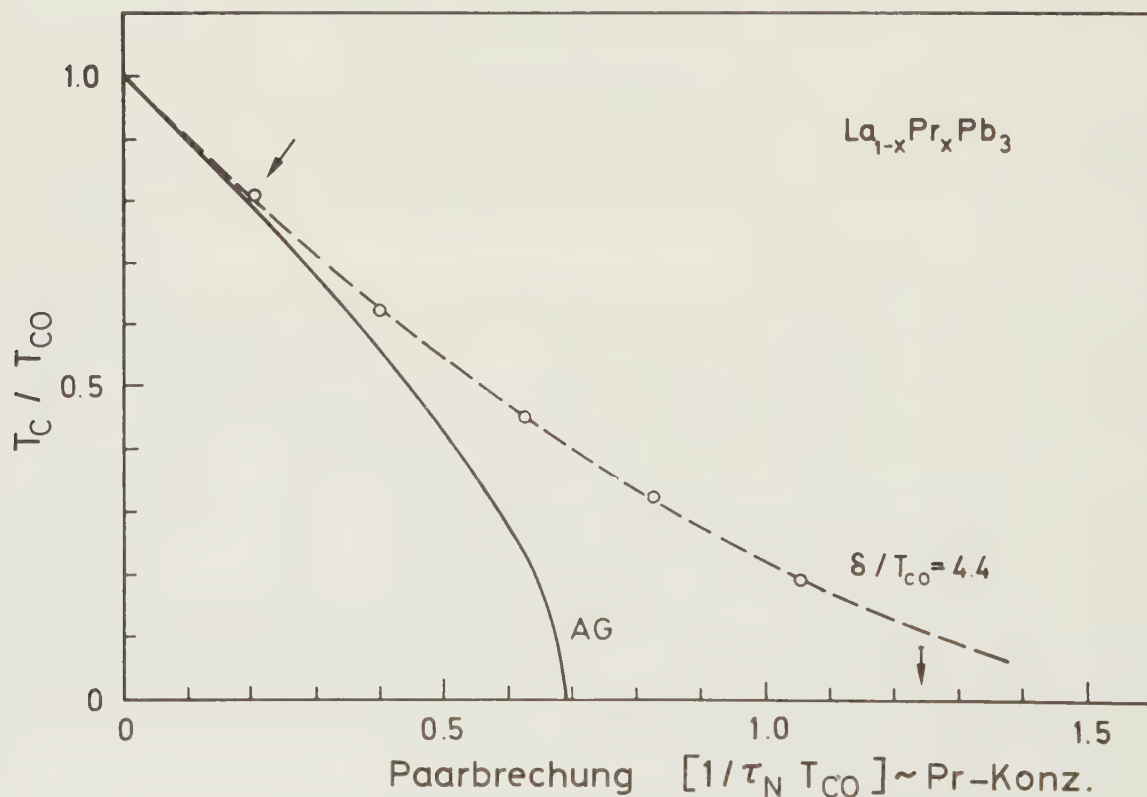


Abb. IV.9 T_C -Absenkung in PrPb_3 . Die gestrichelte Linie ist die theoretische Kurve von Keller et al. (1971). Der mit dem Pfeil gekennzeichnete Punkt wurde zur Anpassung der Anfangssteigung benutzt.

aber die Gesetzmäßigkeit der T_C -Absenkung hängt, sofern nur der Grundzustand unmagnetisch ist, nicht detailliert hiervon ab (Keller, private Mitteilung). Allgemeingültig ist die Übertragbarkeit der Parameter aber mit Sicherheit nicht, wie die nachgewiesene Konzentrationsabhängigkeit der KF-Parameter in (La, Er) Al_2 zeigt (Hoenig et al. 1974, Happel et al. 1976, Purwins et al. 1976).

Für das Fehlen beobachteter Linien in $ErIn_3$ ist wahrscheinlich die extrem hohe Absorption verantwortlich, die bewirkt, daß die ohnehin geringen Intensitäten der magnetischen Streuung zu stark geschwächt werden, um gegen den Untergrund aufgelöst werden zu können. In $HoTl_3$ konnten keine inelastischen Linien aufgelöst werden, es zeigen sich aber auf den Flanken der elastischen Linie deutlich magnetische Beiträge. Bei 10K (geordnete Phase) deutet sich eine schwache Strukturierung an (Magnonen), oberhalb der Ordnungstemperatur beobachtet man nur noch quasielastische paramagnetische Streuung von ca. 0,8 meV Halbwertsbreite, die mit dem von der hohen Ordnungstemperatur nahegelegten starken magnetischen Austausch der Ho^{3+} -Ionen in Einklang steht.

PrSn₃

Die Eigenschaften des Systems PrSn₃ werden offenbar durch eine außergewöhnlich starke Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit den Leitungselektronen bestimmt. Anzeichen hierfür sind die große Breite der beobachteten inelastischen Linie und ihr vollständiges Aufgehen in der quasielastischen Streuung in der paramagnetischen Phase, ein Verhalten, das nach der Theorie von Becker et al. (1978) durch Austausch-Wechselwirkung mit den Leitungselektronen hervorgerufen wird (siehe auch Kap. II.2.7). Auch Neutronenstreuexperimente an $La_{0,98}Pr_{0,02}Sn_3$ und $La_{0,98}Tb_{0,02}Al_2$ von Loewenhaupt und Hoenig (1978) stützen diese Vorstellung. Hier wurde gefunden, daß die Linienbreite in (La, Pr) Sn₃ bei tiefer Temperatur zunächst kleiner ist als für (La, Tb) Al₂, dann aber mit der Temperatur sehr viel schneller ansteigt. Das deutet darauf hin, daß die Linienbreite in (La, Tb) Al₂ durch die magnetische Wechselwirkung der großen Tb-Momente hervorgerufen wird, die schon bei tiefen Temperaturen wirksam ist, in (La, Pr) Sn₃ jedoch vorwiegend die Leitungselektronen für den beobachteten Effekt verantwortlich sind. Weitere Indizien für besonders starke 4f-Leitungselektronen-Wechselwirkung sind die im Vergleich zu (La, Pr) Tl₃ und (La, Pr) Pb₃ wesentlich schnellere Absenkung der Sprungtemperatur T_C zur Supraleitung mit zunehmender Pr-Konzentration (Bucher et al. 1968) und das Kondo-ähnliche anomale Widerstandsverhalten bei tiefen Temperaturen (Abou Aly et al. 1975).

Das magnetische Verhalten von PrSn₃ weicht von dem der anderen Pr-Systeme ebenfalls drastisch ab. Obwohl aus Messungen der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität verdünnter Proben, sowie der vom Abrikosov-Gorkov-Verhalten abweichenden T_C -Absenkung (Mc Callum et al. 1975) eindeutig geschlossen werden konnte, daß der Grundzustand Γ_1 ist, ordnet das konzentrierte System antiferromagnetisch bei 8,6K und folgt oberhalb 10K einem Curie-Weiss-Gesetz (Lethuillier 1972 und 1976b). Auch dieser Tatbestand ist mit einer starken 4f-Leitungselektronen-Wechselwirkung in Einklang, da der Austausch zwischen magnetischen Momenten in Metallen auf indirektem Wege durch eine Polarisierung des Leitungsbandes vermittelt werden kann, die sogenannte Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)-Wechselwirkung (Ruderman u. Kittel 1954). Wird der magnetische Austausch stark genug, so kann auch ein System mit unmagnetischem Grundzustand durch induzierte Momente (Van-Vleck-Momente) ordnen. Die paramagnetische Suszeptibilität eines solchen Systems kann im Rahmen einer Molekularfeldtheorie durch einen Parameter η beschrieben werden, der das Verhältnis der magnetischen Austausch-Energie zur KF-Aufspaltung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand mißt (Birgeneau 1972b). Für Werte von $\eta > 1$ divergiert die statische Suszeptibilität bei endlicher Temperatur und man erhält magnetische Ordnung. Die Art der Ordnung kann auf Grund des oszillatorischen Verhaltens der RKKY-Wechselwirkung als Funktion des Abstandes der Momente voneinander sehr komplexe

Formen annehmen. Ein System, das ebenfalls austausch-induzierten Antiferromagnetismus aufweist, ist TbSb. Auch hier konnte in der paramagnetischen Phase in der Neutronenstreuung keine inelastische Linie beobachtet werden (Holden et al. 1971). Austausch-induzierte Ferromagnete sind Pr_3Tl und fcc-Pr (Birgeneau et al. 1972). Hier wurden auch im paramagnetischen Bereich wohldefinierte KF-Anregungen beobachtet.

Die Bestimmung von KF-Parametern war anhand nur eines einzigen KF-Überganges nicht möglich. Bucher et al. (1974) gaben anhand von Messungen der spezifischen Wärme zwei Niveauschemata an. Es wurde versucht, die in der geordneten Phase beobachtete Linie mit diesen Schemata und einem Molekularfeld von 80 kG in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, das mit dem von Lethuillier et al. (1973b) gefundenen Moment von $2,65 \pm 0,3 \mu_B$ konsistent ist, zu erklären. Dabei zeigte sich, daß nur das Schema für $x = -0,95$ und $W = 4,4 \cdot 10^{-2}$ meV Übereinstimmung liefert. Dieses ist aber nicht in der Lage, das Verhalten des Sprunges der spezifischen Wärme beim Phasenübergang zur Supraleitung in Abhängigkeit von der Sprungtemperatur zu beschreiben. Hier führt nur das Schema für $x = 0,2$ und $W = 2,0 \cdot 10^{-2}$ meV zum Ziel (Mc Callum et al. 1975). Die von Loewenhaupt u. Hoenig (1978) durch Neutronenstreuung an stark verdünnten Proben direkt gemessene $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -Aufspaltung von 0,94 meV ist weder mit dem einen, noch mit dem anderen Schema verträglich. Die Ursache für diese Inkonsistenz könnte möglicherweise in einer Konzentrationsabhängigkeit der KF-Parameter zu suchen sein. Devine und Ray (1977) zeigten, daß eine Spin-Polarisation und die daraus folgende weitere Aufspaltung der 5d- t_{2g} - und 5d- e_g -Bänder auf Grund der Wechselwirkung mit den 4f-Elektronen-Spins umgekehrt zu einer Veränderung der KF-Parameter führt. Auf Grund der starken Wechselwirkung muß in PrSn_3 mit solchen Effekten gerechnet werden. Zur genauen Klärung der Verhältnisse sind weitere Untersuchungen erforderlich.

IV. 3.2. Linienbreiten

Für alle gemessenen Übergänge vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand ist in Tabelle IV.1 die relative Linienbreite $\frac{\Delta E}{E}$ (ΔE = Halbwertsbreite, E = Energieübertrag) bei tiefen Temperaturen aber stets in der paramagnetischen Phase angegeben.

Tab. IV.1 Relative Linienbreiten $\frac{\Delta E}{E}$ der Übergänge bei tiefen Temperaturen

Systeme	PrIn_3	PrTl_3	PrPb_3	HoIn_3	HoPb_3	ErTl_3	ErPb_3
Temperatur	5K	25K	2K	15K	10K	10K	5K
E (meV)	8,7	3,3	1,67	1,43	2,29	3,50	4,30
$\Delta E/E$	0,11	0,15	0,39	0,36	0,34	0,18	0,10

Man erkennt ein systematisches Anwachsen der relativen Breite mit sinkender Grundaufspaltung. Wären statistische Kristallverzerrungen der Grund der Breite, so würde man, ungefähr gleiche Verzerrungen in den verschiedenen Systemen vorausgesetzt, einen etwa konstanten Wert erwarten. Das gefundene Verhalten deutet auf einen zusätzlichen Beitrag hin, der relativ um so mehr ins Gewicht fällt, je kleiner die Aufspaltung ist. Die Absolutwerte von ΔE liegen mit Ausnahme von PrIn_3 (0,95 meV) alle im Bereich zwischen 0,42 und 0,68 meV. Als Ursache bietet sich die magnetische Wechselwirkung der SE^{3+} -Ionen untereinander an. Ihr Vorhandensein wird auch für die nichtordnenden Pr-Systeme durch das Auftreten paramagnetischer Curie-Temperaturen in der Suszeptibilität bestätigt. Daß sich Gaußfunktionen in allen Systemen zum Fit bei tiefen Temperaturen als besser geeignet erwiesen als das Streugesetz (II.2.37), steht hiermit nicht im Widerspruch, da in der paramagnetischen Phase die Orientierung der Momente ohne äußeres Feld ebenfalls statistisch ist. Beschreibt man die

magnetische Wechselwirkung der SE^{3+} -Ionen untereinander rechnerisch, indem man das Einzelion einem Magnetfeld aussetzt, so muß man für dieses Feld statistische Orientierung ansetzen und seine Größe stellt einen Mittelwert der tatsächlich auftretenden Felder dar. Da die Streuzeit der thermischen Neutronen an den 4f-Elektronen, deren Orbitalausdehnung ca. $1 \text{ \AA}$ beträgt, in der Größenordnung 10^{-13} sec liegt, genügt es, wenn das "statistische" Feld am Einzelion nicht schneller variiert als mit einer Frequenz von 10^{13} sec^{-1} ($\cong 6 \text{ meV}$). Als grobe Näherung ist diese Beschreibung deshalb sicher gerechtfertigt. Ein Beispiel, bei dem diese Betrachtungsweise die Ergebnisse des Experimentes nahe der magnetischen Ordnung wenigstens in der Tendenz richtig beschreibt, ist das System $HoPb_3$. Geht man hier von dem bei 10K angepaßten Niveauschema aus und setzt ein Magnetfeld von 1 T in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, der Richtung mittlerer Magnetisierbarkeit, an, so spalten alle entarteten Zustände auf (Abb. IV.10). Die Übergänge $\Gamma_5^{(1)} \rightarrow \Gamma_3^{(1)}$ und $\Gamma_5^{(1)} \rightarrow \Gamma_4^{(1)}$ zerfallen dadurch in je 6 bzw. 9 "Unter-Übergänge", die experimentell nicht aufgelöst werden können. Die Aufspaltung des Grundmultipletts $\Gamma_5^{(1)}$ ist bei 5K von der Größe der Temperatur und man erhält deutliche thermische Populationsunterschiede der drei Teilniveaus. Faßt man die

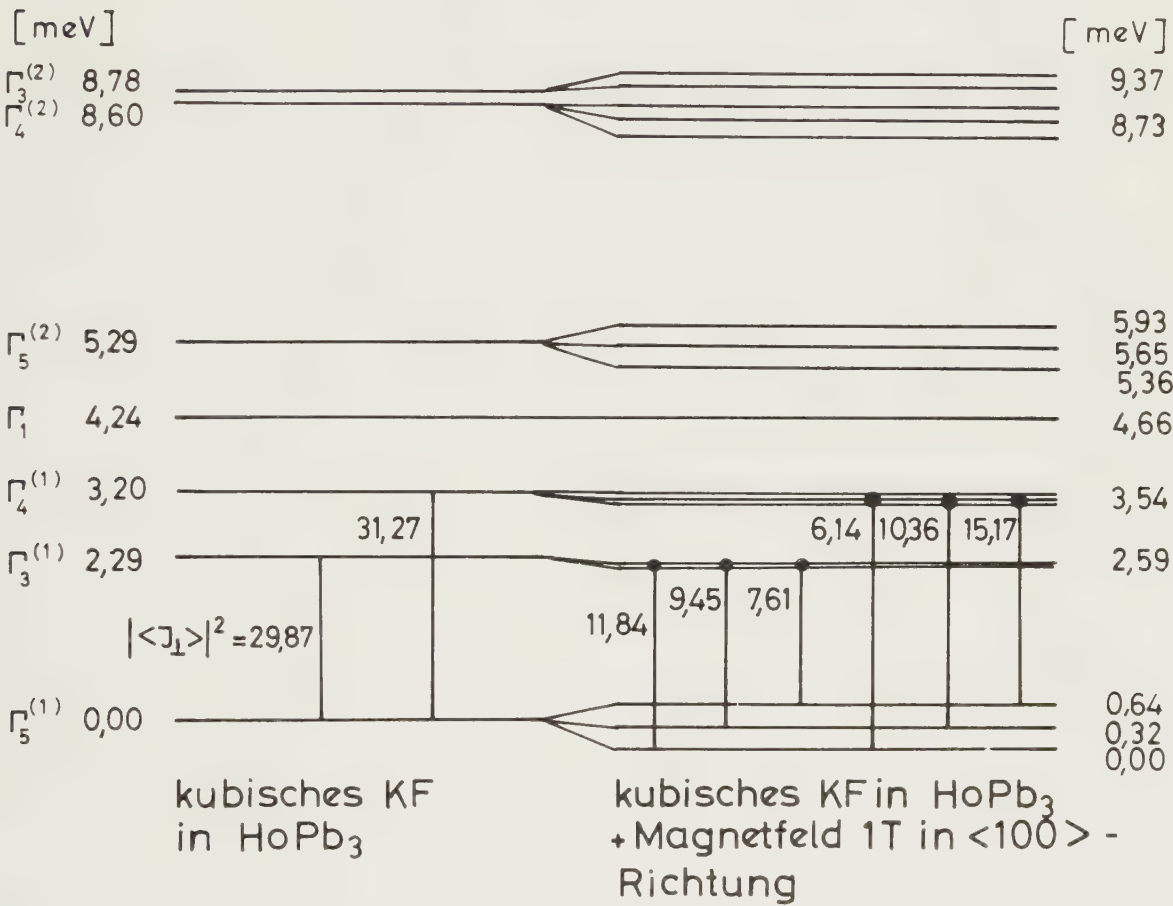


Abb. IV.10 Niveauschema von Ho^{3+} im kubischen Kristallfeld in $HoPb_3$ und mit einem zusätzlichen Magnetfeld von 1 T in $\langle 110 \rangle$ -Richtung

Übergänge mit der jeweiligen thermischen Wichtung wieder zu zwei Linien zusammen, resultieren sowohl Schwerpunkts- als auch Intensitätsverschiebungen. Die erwarteten Werte für 5K sind zusammen mit den experimentell gefundenen bei 10K und 5K in Tabelle IV.2 zusammengefaßt. Die Linienbreite muß durch die Aufspaltung ebenfalls zunehmen, wie das Experiment auch bestätigt. Eine quantitative Abschätzung dieses Effektes aus der Rechnung ist nicht möglich, da man die intrinsische Breite der Teilübergänge nicht kennt.

Tabelle IV.2 Einfluß der magnetischen Wechselwirkung in HoPb₃

	E ₁	E ₂	$\frac{\text{Intens. (E}_1\text{)}}{\text{Intens. (E}_2\text{)}}$
10K exp.	2,29	3,20	0,99
5K exp.	2,36	3,40	1,43
5K, 1 T ger.	2,45	3,27	1,25

Bei hohen Temperaturen, wo magnetische Wechselwirkungen nur noch eine geringe Rolle spielen, erwartet man nach Becker et al. (1978) mit der Temperatur zunehmende Linienbreiten. Quantitative Aussagen über die beobachteten Linienbreiten sind nur dann zuverlässig, wenn einerseits auf Grund des Niveauschemas auszuschließen ist, daß bei höheren Temperaturen Übergänge hinzukommen, die die Flanken der Linien verfälschen und andererseits die experimentellen Informationen ausreichen, um die LSQF-Prozedur anwenden zu können. Insbesondere aus dem ersteren Grunde können viele Linien nicht zur Betrachtung herangezogen werden. Es bleiben im wesentlichen die 7,00-meV-Linie an ErPb₃ und die 8,7-meV-Linie an PrIn₃ (Abb. IV.11). Beide zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit lineares Anwachsen mit der Temperatur. Die Überprüfung der Übereinstimmung mit der Theorie von Becker et al. (1978) würde den

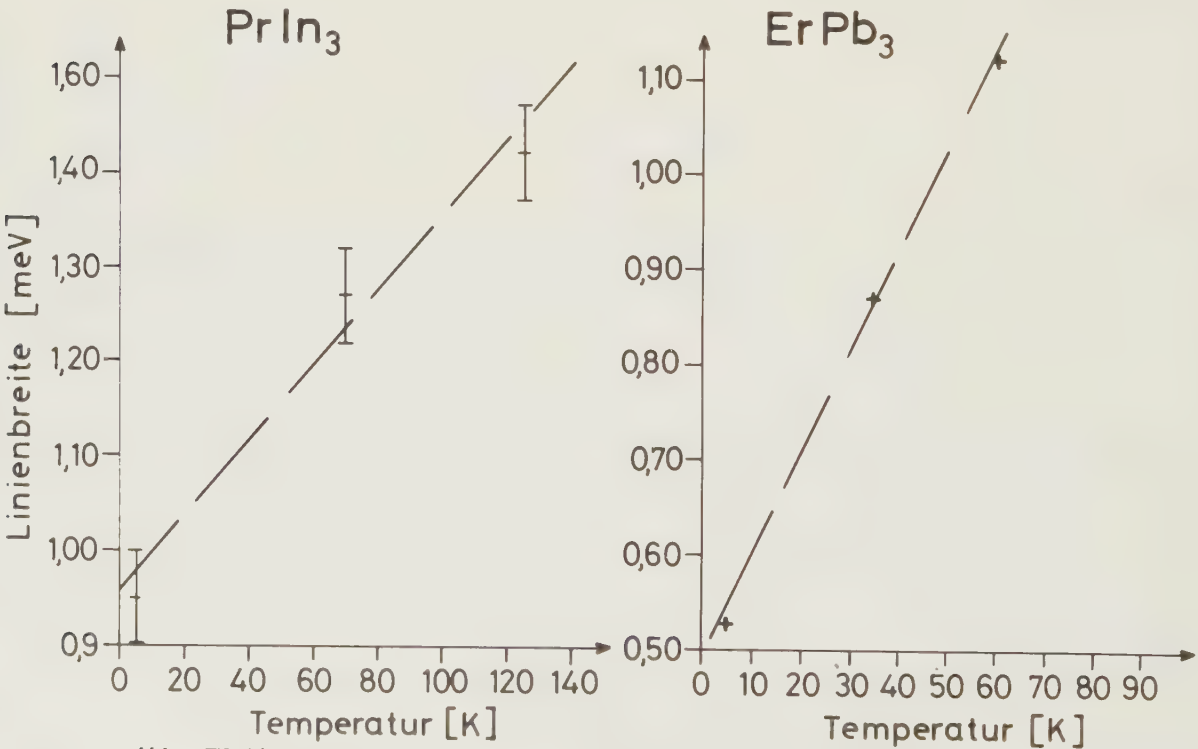


Abb. IV.11 Linienbreiten in ErPb₃ und PrIn₃ in Abhängigkeit von der Temperatur

Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Eine dort durchgeführte Beispielrechnung zeigt aber, daß für Temperaturen, die klein oder groß sind im Vergleich zur Aufspaltung, lineare Abhängigkeiten zu erwarten sind. Der Verlauf im Übergangsbereich hängt vom gesamten Niveauschema ab.

Die beobachteten Restlinienbreiten bei der Extrapolation zu $T = 0$ dürften in beiden Fällen vorwiegend auf statistische Ursachen zurückzuführen sein.

IV. 3.3. Die KF-Parameter

Die mikroskopische Erklärung der KF-Parameter in Metallen ist ein Problem, das obwohl in den letzten Jahren ausgiebig diskutiert, noch nicht als gelöst zu betrachten ist. (Williams und Hirst 1969, Ray 1974, Schmitt 1977, Herbst et al. 1977.)

Tabelle IV.3 Kristallfeld-Parameter x und W und die effektiven Punktladungen der nächsten und übernächsten Nachbarn ($q_1 = M, q_2 = SE$)

System	PrIn ₃	PrTl ₃	PrPb ₃	HoIn ₃	HoPb ₃	ErTl ₃	ErPb ₃
x	-0,66	-0,61	0,11	0,40	0,079	0,10	0,33
W [K]	2,68	0,88	-0,37	0,18	0,13	-0,17	-0,32
q_1 [e]	6	3	-3	-9	-15	-11	-19
q_2 [e]	12	6	-9	-15	-41	-29	-37

Tabelle IV.3 gibt die KF-Parameter x und W und die daraus unter Berücksichtigung der nächsten und übernächsten Nachbarn resultierenden "Punktladungen" q_1 (In, Tl, Pb) bzw. q_2 (SE) für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme wieder. Wie man sieht, ergeben sich für die Ladungen Werte, die nicht mit den Elektronegativitäten der Elemente erklärbar sind wie es Bucher und Maita (1973) versuchten. Um systematische Vergleiche anstellen zu können, erweisen sich die Parameter x und W jedoch als schlecht geeignet, weil sie als Kombinationen von $B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta$ und $B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma$ nicht nur vom KF, sondern auch von der speziellen Wahl der SE abhängen. Da A_4 und A_6 selbst unterschiedliche Dimensionen haben, verwendet man häufig $A_4 \langle r^4 \rangle$ und $A_6 \langle r^6 \rangle$ als Vergleichsparameter. Um von der SE gänzlich unabhängig zu werden, sollen im folgenden die Größen $A_4 a_0^4$ und $A_6 a_0^6$ (a_0 = Bohr'scher Radius) betrachtet werden.

Williams und Hirst (1969) und Birgeneau et al. (1973) fanden in verdünnten Legierungen von SE in Edelmetallen bzw. den metallischen Verbindungen SEP systematisches Verhalten der KF-Parameter, das einen gewissen "Sondencharakter" der SE^{3+} -Ionen andeutete. In den SEP waren die Parameter sogar grob mit dem Punktladungsmodell verträglich, wo hingegen Williams und Hirst (1969) negative Werte für $A_4 a_0^4$ fanden, was nicht mit zu erwartenden Punktladungen erklärbar war.

In Tabelle IV.4 sind die Parameter für die untersuchten In, Tl und Pb-Verbindungen mit Cu₃Au-Struktur wiedergegeben. Für die Ce- und Nd-Systeme wurden dabei die Werte von Lethuillier übernommen. Es konnte der von Lethuillier et al. (1977) vermutete Vorzeichenwechsel der Parameter von den leichten zu den schweren SE bestätigt werden. Dabei trifft das negative Vorzeichen von $A_4 a_0^4$ bei den schweren SE mit den Beobachtungen von Williams und Hirst (1969) zusammen. Da die von ihnen untersuchten Lösungen von SE in Edelmetallen

Tabelle IV.4 Kristallfeld-Parameter $A_4a_0^4$ und $A_6a_0^6$ (a_0 = Bohr'scher Radius)

System	PrIn ₃	PrTl ₃	PrPb ₃	HoIn ₃	HoPb ₃	ErTl ₃	ErPb ₃
$A_4a_0^4$ K	14,17	4,50	0,32	-29,20	-4,31	-5,76	-35,53
$A_6a_0^6$ K	0,75	0,30	-0,27	-1,30	-1,51	-1,36	-1,90

ein fcc-Gitter aufweisen, dem die Cu₃Au-Struktur sehr ähnelt, bietet sich die von ihnen gegebene Erklärung für die KF-Parameter auch hier an: Die Elektronen, die die SE abschirmen, befinden sich in einem "virtuell gebundenen Zustand", der d-Charakter besitzt. Dabei spaltet dieser Zustand im Feld der Nachbarladungen wegen der kubischen Symmetrie in die e_g - und t_{2g} -Unterniveaus auf. Die dreifach entarteten t_{2g} -Orbitale erstrecken sich in Richtung auf die nächsten Nachbarn (Flächenmitten des Elementarwürfels) zu, während die e_g -Orbitale auf die übernächsten Nachbarn gerichtet sind. Somit liegen die t_{2g} -Niveaus energetisch niedriger und sind stärker besetzt. Der Beitrag ihrer Ladungsverteilung zu $A_4a_0^4$ über den direkten Coulomb-Term ist negativ, während die Elektronen im schwächer besetzten e_g -Niveau einen positiven Beitrag liefern.

Schmitt (1977) betrachtete die direkten Coulomb-Beiträge von Leitungselektronen mit d-Charakter zu den KF-Parametern im Rahmen der APW-Methode. Er kommt zu äquivalenten Folgerungen. Außerdem gibt er auch Beiträge zu $A_6a_0^6$ an, die ebenfalls negativ für das t_{2g} -Band und positiv für das e_g -Band werden. Ein weiterer Beitrag zu den Parametern rührt vom Austauschterm der Coulomb-Wechselwirkung her. Hier tragen Leitungselektronen mit d-Charakter auf Grund von Auswahlregeln nur zu $A_4a_0^4$ bei, während solche mit f-Charakter auch $A_6a_0^6$ beeinflussen. Diese Austauscheffekte spielen eine umso größere Rolle je ausgedehnter die 4f-Orbitale der SE^{3+} -Ionen sind. Man erwartet also einen besonderen Einfluß am Anfang der SE-Reihe. Da Ce in einigen Verbindungen sogar intervalent auftritt, das heißt auch sein 4f-Elektron teilweise ans Leitungsband abgibt, kann man annehmen, daß auch für Pr^{3+} in den hier behandelten Systemen das 4f-Niveau nahe an der Fermikante liegt und eine relativ große Orbitalausdehnung besitzt. Da der Austauschterm der Coulomb-Wechselwirkung sowohl mit e_g - als auch mit t_{2g} -Leitungselektronen positiv ist (Ray in Lethuillier 1977), erklären sich die positiven Werte am Anfang der Reihe.

Die KF-Parameter werden also insgesamt von der relativen Besetzung der t_{2g} - und e_g -Unterbänder des 5d-Bandes abhängen, das offenbar nahe an der Fermikante liegt. Quantitative Aussagen setzen aber die Kenntnis der Bänder voraus. Bisher existieren Bandrechnungen jedoch nur für LaSn₃ (Grobman 1972, Gray und Meisel 1972) und detaillierte Rechnungen wären daher begrüßenswert.

Die beiden Systeme PrIn₃ und PrTl₃ zeigen völlig äquivalente Niveauschemata für die Pr^{3+} -Ionen, die sich bis auf geringfügige Abweichungen nur durch einen Skalenfaktor unterscheiden. Diese Situation läßt hoffen, durch Mischen der Systeme Hinweise auf die Ursache der KF-Parameter zu gewinnen. Die offensichtliche Bedeutung der Leitungselektronen für die KF-Parameter legt als eine Möglichkeit die Vorstellung starrer Bänder nahe, wobei durch die Substitution In $\leftrightarrow$ Tl lediglich die Besetzung des Leitungsbandes und damit auch die Fermienergie kontinuierlich geändert wird. Man würde dann erwarten, daß auch das Niveauschema von PrIn₃ kontinuierlich in das von PrTl₃ übergeht. Hat man dagegen die Vorstellung, daß die KF-Parameter von einem virtuell gebundenen Zustand der Leitungselektronen mit d-Charakter herrühren (Williams und Hirst 1969), müßte sich die Änderung der Symmetrie am Ort der SE bemerkbar machen, da diese virtuell gebundenen Elektronen das "verzernte" Potential spüren würden. Die energetische Lage der bei tiefen Temperaturen beobachteten inelastischen Streuung etwas unterhalb des Mittelwertes aus den Energieüberträgen bei den reinen

Systemen scheint mit dem Bild starrer Bänder verträglich zu sein. Das Fehlen des sowohl in PrIn_3 als auch in PrTl_3 beobachteten zweiten Überganges deutet demgegenüber auf den Einfluß der gestörten Symmetrie. Als Versuch, diese Effekte quantitativ abzuschätzen, wurde deshalb eine Modellrechnung mit den effektiven Punktladungen der reinen Systeme (Tabelle IV.3) durchgeführt. Hierbei wurden die Beiträge dieser Ladungen zu den Koeffizienten $A_{20}, A_{22}, A_{40}, A_{42}, A_{44}, A_{60}, A_{62}, A_{64}$ und A_{66} der Potentialentwicklung (siehe Kap. II.1) einbezogen. Diese Auswahl ist dadurch begründet, daß die Matrixelemente der entsprechenden $\hat{O}_n^m$ mit den Zuständen der freien Ionen in der Literatur tabelliert sind (z. B. Hutchings 1964) und die aufwendige Bestimmung der "operator equivalents" und Matrixelemente für weitere Terme bei einer so groben Abschätzung nicht gerechtfertigt erschien. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Da die Punktladungen der nächsten Nachbarn in PrIn_3 ($6 \cdot |e|$) doppelt so groß sind wie in PrTl_3 ($3 \cdot |e|$) wurden die kubischen KF-Parameter von PrTl_3 zugrunde gelegt. Hierzu wurden Beiträge gefügt, die von Ladungen $3 \cdot |e|$ herrühren, die auf den nächsten Nachbarplätzen statistisch verteilt wurden. Insgesamt erhält man 2^{12} mögliche Konfigurationen 0 bis 12 Ladungen auf die Nachbarplätze zu verteilen, wobei die Zahl von Fällen mit n besetzten und $12-n$ leeren Nachbarplätzen $\binom{12}{n}$ ist. Als z-Achse des Koordinatensystems wurde eine 4-zählige Achse gewählt, so daß die 12 Nachbarplätze, in Einheiten der Gitterkonstanten gemessen, die Punkte $(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0)$, $(\pm \frac{1}{2}, 0, \pm \frac{1}{2})$ und $(0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ sind. Auf Grund der funktionalen Eigenschaften der Z_{nm} ($n = 2, 4, 6$; $m \leq n$ gerade) erhält man jeweils von allen Plätzen einer Ebene (x-y-, x-z-, y-z-Ebene) den gleichen Beitrag zu den entsprechenden A_{nm} . Mit der weiteren Fallunterscheidung, wie viele der n -besetzten Plätze jeweils in einer bestimmten Ebene liegen, hat man somit alle voneinander verschiedenen Möglichkeiten für A_{nm} erfaßt. Da jede Ebene 4 Plätze enthält, ist $\binom{4}{n_1}$ die Zahl der Anordnung von n_1 -Nachbarn in dieser Ebene. Man erreicht so die einfachste Aufgliederung in die voneinander verschiedenen Lösungen, n -Nachbarn auf die 12 Plätze zu verteilen, und es sind jeweils $\binom{4}{n_{xy}} \cdot \binom{4}{n_{xz}} \cdot \binom{4}{n_{yz}}$ ($n_{xy} + n_{xz} + n_{yz} = n$) dieser Lösungen äquivalent. Die resultierenden Hamilton-Matrizen liefern durch Diagonalisierung die zu den verschiedenen Anordnungen gehörenden Aufspaltungen. Es zeigte sich, daß bei $n = 6$ nächsten Nachbarn von den insgesamt $\binom{12}{6} = 924$ Fällen 216 exakt kubische Verhältnisse liefern. Bei weiteren 204 Fällen treten noch $A_{22}, A_{42}, A_{62}, A_{66}$ hinzu. Ferner wichen die Parameter für die jeweils 224 Fälle mit 1 Nachbarn in der x-y-Ebene und 5 auf x-z- und y-z-Ebene verteilten bzw. 3 Nachbarn in der x-y-Ebene und 3 auf x-z- und y-z-Ebene verteilten stärker von den kubischen Verhältnissen ab als für die jeweils 336 Fälle mit 2 Nachbarn in der x-y-Ebene und 5 Nachbarn auf x-z- und y-z-Ebene verteilt bzw. 3 Nachbarn in der x-y- und 4 Nachbarn auf die x-z- und y-z-Ebene verteilt. Deshalb wurde der (ohnein wahrscheinlichste) Fall von 6 Nachbarn ausgewählt und die folgenden Konfigurationen durchgerechnet:

besetzte Plätze in der x-y-Ebene	besetzte Plätze in den x-z- und y-z-Ebenen	Zahl der Fälle
1	5	224
2	4	420
3	3	224

Auf Grund des oben gesagten sollten in die hier berechnete Streubreite von Schemata die genannten 2×336 Konfigurationen von 7 Nachbarn mit hineinfallen.

Ein Problem ist die Berücksichtigung der erwarteten unterschiedlichen Abschirmung der Terme 2., 4. und 6. Ordnung des Potentials. Bei den 4er- und 6er-Termen wurde dies berücksichtigt, indem die berechneten A_{nm} zu den Werten von A_{40} und A_{60} der kubischen Anordnung von 12 Nachbarn ins Verhältnis gesetzt und die entsprechenden Vielfachen der KF-Parameter von PrTl_3 genommen wurden. Für die 2er-Terme weiß man aus allgemeiner Erfahrung, daß sie auch in Fällen, in denen das Punktladungsmodell gute Resultate für die 4er- und 6er-Terme

liefert, wesentlich kleiner gefunden werden als erwartet (z. B. Freeman 1972). Dies liegt an der Abschirmung durch die Elektronen der 5. Schale, zu der für die 2er-Terme außer den d- auch die p-Elektronen beitragen. In der Rechnung wurden die Koeffizienten der $\hat{O}_2^m$ von 0 bis zum Punktladungswert variiert, wobei man annehmen kann, daß man sicherlich nicht größere Beiträge als 10 % des letzteren zu berücksichtigen braucht.

Mit all diesen Einschränkungen erhält man Schemata, die starke Übergänge nur im Bereich von ca. 4 bis ca. 6 meV vorhersagen, d. h. das experimentelle Resultat bestätigen, wenn man bedenkt, daß der Fitwert der Linienbreite bei der 2K-Messung wegen der höheren Einfallensenergie der 2. Ordnung nicht die sonst erreichte Präzision besitzt.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das Bild starrer Bänder nicht adäquat ist, sondern die Störungen der Symmetrie vom Leitungsband nicht völlig abgeschirmt werden können und das Modell des virtuell gebundenen Zustandes besser zutrifft. Ferner scheint man mit einiger Vorsicht den Schluß ziehen zu dürfen, daß die effektiven "Punktladungen", auch wenn sie nicht als reale Ladungen zu verstehen sind, doch ein geeignetes Maß für die Wechselwirkungsbeiträge verschiedener Raumgebiete darstellen und in diesem Sinn in der Lage sind, bekannte Änderungen der Symmetrie zu beschreiben.

V. Zusammenfassung

Die KF-Aufspaltungen der SE^{3+} -Ionen in den Cu_3Au -Systemen $SE M_3$ ($SE = Pr, Ho, Er$; $M = In, Tl, Pb$ und $PrSn_3$) wurden mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung gemessen.

Hieraus wurden die Niveauschemata der SE^{3+} -Ionen und die KF-Parameter bestimmt. Somit stehen an diesen Systemen jetzt zuverlässige Aussagen über die Größe des "Kristallfeldes" zur Verfügung. Die aus magnetischen Messungen abgeschätzten Parameter (Lethuillier 1972, 1976a und 1977) wurden zum Teil erheblich präzisiert, zum Teil erwiesen sie sich als nicht richtig.

Die gefundenen Niveauschemata stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften und dem Supraleit-Verhalten der Systeme. Die zur Erklärung der T_C -Absenkung mit der Theorie von Keller u. Fulde (1971) postulierten unmagnetischen Grundzustände von Pr^{3+} in $(La, Pr) Pb_3$, $(La, Pr) Tl_3$ und $(La, Pr) In_3$ wurden bestätigt und die Anwendbarkeit der Theorie damit abgesichert.

Es konnte gezeigt werden, daß die Linienbreiten sowohl von magnetischen Wechselwirkungen als auch von der Austausch-Wechselwirkung der 4f- mit den Leitungselektronen herrührt. Für Temperaturen deutlich oberhalb der magnetischen Ordnungstemperaturen der Systeme wurde der durch die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen erklärte lineare Zusammenhang der Linienbreiten mit der Temperatur gefunden. Nahe der Ordnungstemperatur überwiegt der Einfluß der magnetischen Wechselwirkung und das Verhalten ist genähert durch die Wirkung eines Magnetfeldes auf das Einzelion beschreibbar.

Die gefundenen KF-Parameter spiegeln klar die maßgebliche Rolle wider, die für ihr Zustandekommen die Leitungselektronen spielen. Modellvorstellungen von Williams und Hirst (1969), Ray (1974), Schmitt (1977) und Herbst et al. (1977) können Richtlinien für die Erklärung des Vorzeichenwechsels geben. Quantitative Aussagen setzen jedoch detaillierte Bandrechnungen voraus, die bis jetzt aber nur für $LaSn_3$ existieren (Grobman 1972, Gray und Meisel 1972).

Anhang

Auflistung des Unterprogrammes MODEL

Nachfolgend ist das für die Berechnung der theoretischen Spektren erstellte Programm aufgelistet. Die Variablen, deren Bedeutung nicht aus der Erläuterung des Programmes und Anpaßverfahrens (Kap. IV.1) oder unmittelbar aus dem Zusammenhang des Programmes hervorgeht, werden zuvor kurz erläutert.

Es bedeutet im Aufruf des Unterprogrammes MODEL F den zu berechnenden Inhalt des Flugzeitkanals Nr. I. Das Feld Y enthält die gemessenen Kanalinhalt, das Feld RES das komplette berechnete Flugzeitspektrum. JP ist ein Optionsparameter, der dem LSQF-Programm mitteilt, daß die partiellen Ableitungen der Summe der Abweichungsquadrate nach den Parametern nicht analytisch berechnet werden. (Für sie wäre andernfalls das Feld P vorgesehen.) Im Feld X wird für jeden Kanal der nach Gl. (III.2.2) berechnete mittlere Energietransfer an MODEL übergeben, wobei die Lage der elastischen Linie um +10 Kanäle verschoben ist. Hiermit und mit den in Feld B enthaltenen aktuellen Parametern berechnet das Programm zunächst das Flugzeitspektrum für einen δ -förmigen Chopperpuls, das in Feld Z gespeichert wird. Durch die Faltung mit der Form des Chopperpulses CHOFO, für die insgesamt 21 Kanäle benutzt werden, rückt die elastische Linie wieder in ihre ursprüngliche Lage. Um die Berechnung des kompletten Spektrums zu vermeiden, wenn in einem Aufruf des Programms die Werte der Parameter unverändert sind und lediglich ein neuer Kanal abgefragt wird, werden die Parameterwerte in OLD abgespeichert und in einem erneuten Aufruf mit den dann aktuellen Werten verglichen.

Ferner bedeuten:

RE	= Differenz der gemessenen und berechneten Inhalte Y(I)-F des gerade abgefragten Kanales Nr. I
N	= Zahl der Kanäle des Spektrums
M	= Zahl der unabhängigen Variablen der Funktion F (hier immer =1)
K	= Zahl der Fitparameter
NP	= Zahl der inelastischen Linien
TEMP	= Temperatur der Probe
ALFKT(I)	= Eichfaktor für die wellenlängenabhängige Detektorempfindlichkeit und Probenabsorption im Kanal Nr. I, normiert auf den Wert im elast. Kanal

```

1      SLBROUTINE MODEL(F,Y,X,RES,I,JP)
2      COMMON/BLK1/ B(20),P(20),RE,N,M,K
3      COMMON/BLK8/ F INC(600),GF(600),JI,ALFKT(600),(LD(20)
4      COMMON/BLK9/ CHOF0(21),SIG(600),FEK(600),TEMP,NP
5      DIMENSION Y(600),X(600),RES(600),Z(600),GABR(600)
6      DIMENSION EI(5),H(5),GAM(5)
7      IF(JP.EQ.2) JP=3
8      DO 10 J=1,K
9          IF(B(J).NE.OLD(J)) GO TO 20
10         CONTINUE
11         GO TO 140
12         20 IF(NP.EQ.0) GO TO 31
13         DO 30 J=1,NP
14             II=(J-1)*3
15             EI(J)=ABS(B(II+1))
16             H(J)=B(II+2)
17             30 GAM(J)=B(II+3)/2.
18             31 ELAH=B(NP*3+1)
19             ELAR=B(NP*3+2)/2.3548
20             ELAQH=P(NP*3+3)
21             ELAQB=B(NP*3+4)/2.
22             RCKGD=B(NP*3+5)
23             IF(B(NP*3+2).EQ.OLD(NP*3+2)) GO TO 41
24             DO 40 J=1,600
25                 GABR(J)=SQRT(ELAR*ELAR+SIG(J)*SIG(J))
26             C
27             C HIER BEGINNT DIE BERECHNUNG DER KANALINHALTE
28             C
29             41 DO 100 J=1,600
30                 Z(J)=0.
31             C
32             C BESTIMMUNG DER ZAHL DER STUETZSTELLEN IM KANAL J
33             C
34                 NST=1
35             50 FNST=FLOAT(NST)
36                 IF(EINC(J)/FNST.LT.SIG(J)/2.) GO TO 51
37                 NST=NST+1
38                 GO TO 50
39             C
40             C SUMMATION UEBER STUETZSTELLEN
41             C
42             51 DO 90 JST=1,NST
43                 ZST=0.
44                 XST=X(J)-EINC(J)/2.+FINC(J)/(2.*FNST)+FLOAT(JST-1)*FINC(J)/FNST
45             C
46             C BESTIMMUNG DER SCHRITTWEITE FUER DIE FALTUNG
47             C
48                 DE=SIG(J)/2.
49                 IF(NP.EQ.0) GO TO 61
50                 DO 60 L=1,NP
51                     IF((ABS(GAM(L)).GT.SIG(J)/4.).AND.(ABS(GAM(L))/2..LT.DE))
52                         IDE=ABS(GAM(L)/2.)
53                 60 CONTINUE
54                 61 IF((ABS(ELAQR).GT.SIG(J)/4.).AND.(ABS(ELAQB)/2..LT.DE))
55                     IDE=ABS(ELAQR)/2.
56                     MFALT2=5.*SIG(J)/DE+1.
57                     MFALT1=-MFALT2

```

```

58      C
59      C   AUSFLEHRUNG DER FALTUNG
60      C
61      DO 80  JJ=MFALT1, MFALT2
62      EE=XST+FLOAT(JJ)*DE
63      ZE=0.
64      IF(NP.EQ.0) GO TO 71
65      DO 70  L=1, NP
66      IF(ABS(GAM(L)).LE.SIG(J)/4.) GO TO 70
67      ZZ=H(L)*GAM(L)/((EE-EI(L))*(EE-EI(L))+GAM(L)*GAM(L))
68      1+H(L)*GAM(L)/((EE+EI(L))*(EE+EI(L))+GAM(L)*GAM(L))
69      BCFAK=11.61/TEMP
70      IF(ABS(EI(L)).LT.1.E-4) GO TO 62
71      BCFAK=(1.-EXP(-EI(L)*11.61/TEMP))/EI(L)
72      62  ZZ=ZZ*BCFAK
73      ZE=ZE+ZZ
74      70  CONTINUE
75      71  IF(ABS(ELAQR).LE.SIG(J)/4.) GO TO 72
76      ZE=ZE+ELAQR*ELAQB*11.61/((ELAQR*FLAQR+EE*EE)*TEMP)
77      72  BCFAK=TEMP/11.61
78      EX=EE*11.61/TEMP
79      IF(ABS(EX)-1.F-5) 75,75,73
80      73  IF(ABS(EX).LE.30.) GO TO 74
81      IF(EX.LT.-30.) BCFAK=0.
82      IF(EX.GT.30.) BCFAK=EE
83      GO TO 75
84      74  BCFAK=EE/(1.-EXP(-EX))
85      75  ZE=ZE*BCFAK/3.14159
86      ZE=ZE*DE*EXP(-(EE-XST)*(EF-XST)/(SIG(J)*SIG(J)*2.))
87      1/(SIG(J)*2.5066)
88      80  ZST=ZST+ZE
89      IF(NP.EQ.0) GO TO 87
90      DO 86  L=1, NP
91      IF(ABS(GAM(L)).GT.SIG(J)/4.) GO TO 86
92      EX=(XST-EI(L))*(XST-EI(L))/(SIG(J)*SIG(J)*2.)
93      IF(EX.GT.30.) GO TO 85
94      ZST=ZST+H(L)*EXP(-EX)/(SIG(J)*2.5066)
95      85  EX=(XST+EI(L))*(XST+EI(L))/(SIG(J)*SIG(J)*2.)+EI(L)*11.61/TEMP
96      IF(EX.GT.30.) GO TO 86
97      ZST=ZST+H(L)*EXP(-EX)/(SIG(J)*2.5066)
98      86  CONTINUE
99      87  IF(ABS(ELAQB).GT.SIG(J)/4.) GO TO 88
100      EX=XST*XST/(SIG(J)*SIG(J)*2.)
101      IF(EX.GT.30.) GO TO 88
102      ZST=ZST+ELAQH*EXP(-EX)/(SIG(J)*2.5066)
103      C
104      C   FALTUNG BEENDET
105      C
106      88  ZST=ZST*FFK(J)*FFK(J)
107      EX=XST*XST/(2.*GAPR(J)*GARR(J))
108      IF(ABS(EX).GE.30.) GO TO 90
109      ZST=ZST+ELAH*EXP(-EX)/(GARR(J)*2.5066)
110      C
111      C   ZST=GESAMTINTENSITAET AN DER STUETZSTELLE (NEUTR./MEV)
112      C
113      90  Z(J)=Z(J)+ZST
114      C
115      C   GESAMTINTENSITAET IM KANAL J BIS AUF INTERVALLBREITE UND
116      C   DETEKTOR-KORREKTUR UND KF/KI BESTIMMT
117      C
118      Z(J)=Z(J)*QF(J)*EINC(J)*ALFKT(J)/(QI*FNST)
119      100  CONTINUE
120      C
121      C   FALTUNG MIT DER FORM DES CHOPPERPULSES
122      C
123      DO 120  J=1, N
124      RES(J)=0.
125      DO 110  L=1, 21
126      JJ=J+L-1
127      110  RES(J)=RFS(J)+Z(JJ)*CHOPC(L)
128      120  RES(J)=RFS(J)+BCKGD
129      DO 130  J=1, K
130      OLD(J)=RES(J)
131      140  F=RES(I)
132      RE=Y(I)-F
133      RETURN
134      END

```

Literaturverzeichnis

- Abou Aly, A. I., Bakanowski, S., Berk, N. F.,
Crow, J. E. und Mihalisin, T. (1975).
Phys. Rev. Letters 35, 1387.
- Abragam, A. und Bleaney, B. (1970).
"Electron Paramagnetic Resonance
of Transition Ions", Oxford.
- Abrikosov, A. A. und Gorkov, L. P. (1961).
Sov. Phys. JETP 12, 1243.
- Bacon, G. E. (1962).
"Neutron Diffraction", Oxford.
- Becker, K. W. und Fulde, P. (1976).
In: "Crystal Field Effects in
Metals and Alloys", (hrsg. von
A. Furrer), Plenum Press, New York
1977.
- Becker, K. W., Fulde, P. und Keller, J. (1978).
Z. Physik B 28, 9.
- Bethe, H. (1929).
Ann. Phys. Spez. 3, 133.
- Birgeneau, R. J. (1972a).
J. Phys. Chem. Solids 33, 59.
- Birgeneau, R. J. (1972b).
AIP Conference Proceedings (1972),
Nr. 10, S. 1664, AIP New York 1973.
- Birgeneau, J. R., Als-Nielsen, J.,
Bucher, E. (1972).
Phys. Rev. B 6, 2724.
- Birgeneau, R. J., Bucher, E., Maita, J. P.,
Passell, L. und Turberfield, K. C. (1973).
Phys. Rev. B 8, 5345.
- Bucher, E., Andres, K., Maita, J. P.
und Hull, G. W. (1968).
Helv. Phys. Acta 41, 723.
- Bucher, E., Andres, K., Gossard, A. C.
und Maita, J. P. (1972).
Proc. 13th Int. Natl. Low Temp. Conf.,
Boulder.
- Bucher, E. und Maita, J. P. (1973).
Solid State Commun. 13, 215.
- Bucher, E., Maita, J. P., Hull, G. W., Jr.,
Sierro, J., Chu, C. W. und Lüthi, B. (1974).
In: Proc. 1st Conf. on Crystalline
Electric Field Effects in Metals and
Alloys, (hrsg. von R. A. B. Devine),
Montreal 1974, S. 221.
- Buschow, K. H. J., de Wijn, H. W. und
van Diepen, A. M. (1969).
J. Chem. Phys. 50, 137.
- Crosswhite, H. M. und Moos, H. W. (1967).
"Optical Properties of Ions in
Crystals", Interscience Publishers,
Inc., New York.

Dawydow, A. S. (1967).

"Quantenmechanik",
VEB Deutscher Verlag der Wissen-
schaften, Berlin.

Dieke, G. H. (1968).

"Spectra and Energy Levels of Rare
Earth Ions in Crystals", John Wiley,
New York.

Diepen, A. M. van, Craig, R. S. und
Wallace, W. E. (1971).

J. Phys. Chem. Solids 32, 1867.

Devine, R. A. B. und Ray, D. K. (1977).

Solid State Commun. 21, 941.

Elliott, R. P. (1965).

"Constitution of Binary Alloys",
McGraw-Hill, New York.

Freeman, A. J. und Watson, R. E. (1962).

Phys. Rev. 127, 2058.

Freeman, A. J. (1972).

In: "Magnetic Properties of Rare
Earth Metals", (hrsg. von R. J. Elliott)
Plenum Press, London u. New York.

Gennes, P. G. de (1958).

J. Phys. Chem. Solids 4, 223.

Gray, D. M. und Meisel, L. V. (1972).

Phys. Rev. B 5, 1299.

Grobman, W. D. (1972).

J. Phys. Chem. Solids 33, 1307.

Hansen (1958).

"Constitution of Binary Alloys"
McGraw-Hill, New York.

Happel, H., Blanckenhagen, P. von,
Knorr, K. und Murani, A. P. (1976).

In: "Crystal Field Effects in Metals
and Alloys" (hrsg. von A. Furrer),
Plenum Press, New York 1977.

Herbst, J. F., Bak, P. und Watson, R. E.
(1977).

Physica 86-88 B, 123.

Hoenig, H. E., Happel, H., Njoo, H. K.
und Seim, H. (1974).

In: Proc. of the 1st Conf. on Crystal
Fields in Metals and Alloys (hrsg. von
R. A. B. Devine), Montreal 1974.

Holden, T. M., Svensson, E. C. und
Buyers, W. J. L. (1974).

Phys. Rev. B 10, 3864.

Hutchings, M. T. (1964).

In: "Solid State Physics" (hrsg. von
F. Seitz und D. Turnbull), Academic
Press, New York.

Jackson, J. D. (1967).

"Classical Electrodynamics",
John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Jacrot, B. und Riste, T. (1965).
In: "Thermal Neutron Scattering"
(hrsg. von P. A. Egelstaff),
Academic Press, London u. New York.
- Keller, J. und Fulde, R. (1971).
J. Low Temp. Phys. 4, 289.
- Kittel, C. (1968).
"Einführung in die Festkörperphysik",
R. Oldenbourg, München.
- Koehler, W. C. und Wollan, E. O. (1953).
Phys. Rev. 92, 1380.
- Koehler, W. C., Wollan, E. O. und
Wilkinson, M. K. (1958).
Phys. Rev. 110, 37.
- Landolt, Börnstein (1971).
"Zahlenwerte und Funktionen aus
Nat.Wissenschaft und Technik", neue
Serie, Herausg. K. H. Hellwege,
Gruppe III, Kristall- und Festkörper-
physik, Bd. 6, Strukturdaten der
Elemente und intermetallischen Ver-
bindungen, Verlag Springer.
- Lea, K. R., Leask, M. J. M. und Wolf, W. P.
(1962).
J. Phys. Chem. Solids 23, 1381.
- Lethuillier, P. (1972).
These de troisieme cycle,
Université de Grenoble.
- Lethuillier, P., Quezel-Ambrunaz, G.
und Percheron, A. (1973a).
Solid State Commun. 12, 105.
- Lethuillier, P., Pierre, J., Fillion, G.
und Barbara, B. (1973b).
phys. stat. sol. (a) 15, 613.
- Lethuillier, P. und Chaussy, J. (1976a).
J. Physique 37, 123.
- Lethuillier, P. und Chaussy, J. (1976b).
Phys. Rev. B 13, 3132.
- Lethuillier, P., Pierre, J. und Ray, D. K.
(1977).
J. Phys. F 7, 175.
- Lewis, W. B. (1971).
In: "Proceedings of the XVith congress
A. M. P. E. R. E.", Bukarest 1970,
Seite 717.
- Loewenhaupt, M. und Hoenig, H. E. (1978).
Solid State Commun. 25, 197.
- Marshall, W. und Lovesey, S. W. (1971).
"Theory of Thermal Neutron Scattering",
Oxford University Press.
- Marshall, W. und Stuart, R. (1961).
Phys. Rev. 123, 2048.

- McCallum, R. W., Fertig, W. A., Luengo, C. A.,
Maple, M. B., Bucher, E., Maita, J. P.,
Sweedler, A. R., Mattix, L., Fulde, P. und
Keller, J. (1975).
Phys. Rev. Letters 34, 1620.
- Morin, P., Pierre, J., Rossat-Mignod, J.,
Knorr, K. und Drexel, W. (1974).
Phys. Rev. B 9, 4932.
- Murasik, A., Furrer, A. und Kletowski, Z.
(1976).
Solid State Commun. 19, 65.
- Nereson, N. und Arnold, G. (1970).
J. Chem. Phys. 53, 2818.
- Newman, D. J. (1971).
Adv. Phys. 20, 197.
- Ortega, J. M. und Rheinboldt, W. C. (1970).
"Iterative Solution of Nonlinear
Equations in Several Variables"
Academic Press, New York.
- Purwins, H. G., Walker, E., Barbara, B.,
Rossignol, M. F. und Furrer, A. (1976).
J. Phys. C 9, 1025.
- Ray, D. K. (1974).
Solid State Commun. 15, 1471.
- Ruderman, M. A. und Kittel, C. (1954).
Phys. Rev. 96, 99.
- Schmitt, D. (1970).
J. Phys. F 7, 1521.
- Shunk, F. A. (1969).
"Constitution of Binary Alloys",
McGraw-Hill, New York.
- Stevens, K. W. H. (1952).
Proc. Phys. Soc. (London)
A 65, 209.
- Taylor, K. N. R. und Darby, M. I. (1972).
"Physics of Rare Earth Solids",
Chapman and Hall Ltd., London.
- Tinkham, M. (1964).
"Group Theory and Quantum Mechanics",
McGraw-Hill, New York.
- White, R. M. (1970).
"Quantum Theory of Magnetism",
McGraw-Hill, New York.
- Williams, G. und Hirst, L. L. (1969).
Phys. Rev. 185, 407.
- Wyckhoff, R. W. G. (1964).
"Crystal Structures", 2. ed. Vol. 2,
Interscience Publ., New York.

Herrn Prof. Dr. W. Martienssen danke ich für die Aufnahme in das Physikalische Institut und die Förderung meiner Arbeit, insbesondere für die Ermöglichung längerer Meßaufenthalte am ILL in Grenoble.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. K. Knorr für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen mir hilfreich gebotenen "langen Arm" nach Grenoble und Herrn Dr. H. E. Hoenig für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft, mit der er mir bei vielen Problemen klärend zur Seite stand.

Herrn Dr. P. von Blanckenhagen danke ich dafür, daß ich mit ihm an seinen Instrumenten MAG1 und MAG2 am FR2 in Karlsruhe wichtige Voruntersuchungen durchführen durfte.

Ich danke Herrn Dr. A. P. Murani am ILL in Grenoble für die großzügige Überlassung seines Instrumentes IN7 für viele Wochen wertvoller Meßzeit.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Physikalischen Institutes danke ich für die immer prompte Erfüllung meiner Wünsche.

Frau J. Kurkova sei für ihre große Mühe und unerschöpfliche Geduld bei der Gestaltung der Abbildungen herzlich gedankt.

Allen Institutsangehörigen danke ich für ihre Hilfestellung im physikalischen Alltag.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches Festkörperspektroskopie Darmstadt - Frankfurt durchgeführt.

Lebenslauf

Am 27. April 1949 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Karl Groß und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Sonntag in Frankfurt (Main)-Höchst geboren.

Ostern 1955 wurde ich in Frankfurt (Main)-Unterliederbach eingeschult und wechselte Ostern 1959 an das Leibniz-Gymnasium in Frankfurt (Main)-Höchst. Dort bestand ich im Juni 1967 das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich das Studium der Physik an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt (Main). Im Oktober 1969 legte ich die Diplom-Vorprüfung ab. Ich fertigte dann in der Arbeitsgruppe von Dr. N. Barth, im Physikalischen Institut unter Leitung von Professor Dr. W. Martienssen meine Diplomarbeit an.

Thema der Arbeit war: Supraleitung von La_3In mit Gd-Zusätzen. Im Juli 1972 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung.

Seitdem arbeite ich als Doktorand im Physikalischen Institut in der Arbeitsgruppe von Dr. H. E. Hoenig. Ich befaßte mich zunächst mit Tunnel-Spektroskopie an Supraleitern, bis ich mich im Oktober 1975 dieser Arbeit zuwendete.

Vom September 1970 bis Oktober 1972 nahm ich als wissenschaftliche Hilfskraft und von November 1972 bis Oktober 1977 als wissenschaftlicher Bediensteter Lehr- und Verwaltungsaufgaben im Physikalischen Institut wahr.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Ahrenhövel, Bass, Bauer, Burde, Dänzer, Dembowski, Doiwa, Fischer, Franz, Fulde, Gebhardt, Greiner, Hartmann, Huber, Köthe, Kümmel, Kulze, Langbein, Martienssen, Mohler, Mrowka, Pilkuhn, Queisser, Royen, Schopper, Stummel, Thomas.

